UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-1933 — N° 87

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES EAUX MINÉRALES
d'Aix-les-Bains

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 11 MAI 1933

A la Faculté de Pharmacie de STRASBOURG

Pour obtenir le Grade de Docteur de l'Université

(Mention Pharmacie)

PAR

W.-J. NETTER

Pharmacien

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

MM. LABORDE, professeur, Président.
LOBSTEIN, professeur
LAPP, chargé d'un Cours } Juges.

PARIS
LES PRESSES MODERNES
45, Rue de Maubeuge, 45

1933

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES EAUX MINÉRALES

d'Aix-les-Bains

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-1933 — N° 87

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES EAUX MINÉRALES
d'Aix-les-Bains

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 11 MAI 1933

A la Faculté de Pharmacie de STRASBOURG

Pour obtenir le Grade de Docteur de l'Université

(Mention Pharmacie)

PAR

W.-J. NETTER

Pharmacien

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

MM. LABORDE, professeur, Président.
LOBSTEIN, professeur
LAPP, chargé d'un Cours } Juges.

PARIS

LES PRESSES MODERNES

45, Rue de Maubeuge, 45

1933

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. LOBSTEIN, C ✱, ✠, I ✿, C. ✤, *Doyen.*
A. SARTORY, *Assesseur*, C. ✱, I ✿, O ✤
CUVIER, ✿, *Secrétaire.*

Doyen honoraire : M. JADIN.

PROFESSEURS

MM. JADIN, O. ✱, I ✿, C. ✤ ...	Pharmacie chimique.
A. SARTORY, C. ✱, I ✿, O ✤	Bactériologie.
LAVIALLE, I ✿, ✤	Botanique.
LABORDE, ✱, I ✿	Chimie organique.
VOLMAR, I ✿	Analyse chimique.
LOBSTEIN, ✱, ✠, I ✿	Matière médicale.
GUILLAUME, ✱, ✠, ✿	Pharmacie galénique.
René SARTORY, ✤	Chargé de cours.

CHARGÉ DES FONCTIONS D'AGRÉGÉ

M. R. SARTORY, ✤ .... Cryptogamie.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. BRÆMER, JADIN.

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. LABORDE, ✱, I ✿	Chimie biologique.
VOLMAR, I ✿	Chimie minérale.
LOBSTEIN, ✱, ✠, I ✿	Hydrologie et Hygiène.
GUILLAUME, ✱, ✤, ✿	Zoologie.
BRÆMER, ✱, I ✿, O ✠	Législation et Déontologie.
COLLARD, I ✿, ✠	Toxicologie.
LAPP, A. ✿	Physique.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. R. SARTORY, ✤	Bactériologie et Parasitologie.
LAPP, A. ✿	Chimie pharmaceutique.
COLLARD, I ✿, ✠	Chimie et Physique.
BOHN, ✿	Histoire naturelle.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MA MÈRE

A MON PÈRE

qui trouveront ici l'expression de ma reconnaissance filiale pour leur tendresse, leur bonté infinie et le témoignage de ma profonde affection.

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MON VÉNÉRÉ MAITRE

M. LE PROFESSEUR LABORDE

Professeur de Chimie organique à la Faculté
Chevalier de la Légion d'Honneur

En hommage de respectueuse admiration et de profonde gratitude pour la grande sollicitude qu'il n'a cessé de me témoigner.

A M. LE PROFESSEUR LOBSTEIN

Chevalier de la Légion d'Honneur

A. M. LAPP

qui ont bien voulu accepter de faire partie de mon jury.

A M. DAUDENARDE

Directeur de l'Etablissement thermal d'Aix-les-Bains
Chevalier de la Légion d'Honneur

Qui avec une extrême amabilité a bien voulu seconder mes efforts.

A mon ami Daniel BARGMAN

Docteur ès-sciences

en témoignage de sa fidèle et loyale amitié.

A mon ami Sh. JHUBOO

Docteur en médecine

en souvenir de notre inaltérable sympathie.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES EAUX MINÉRALES

d'Aix-les-Bains

D'après Willm « la France tient sans conteste le premier rang pour sa richesse en eaux minérales, richesse due tant au nombre qu'à la variété des sources qu'elle possède. »

Quelques-unes d'entre elles et Aix-les-Bains en particulier, ont acquis une réputation incontestable.

Les eaux d'Aix-les-Bains connues dans l'antiquité sous le nom d'*Aquae Gratianae* jouissaient déjà d'une renommée universelle.

A la chute de l'empire romain les eaux d'Aix-les-Bains ont perdu de leur importance et les thermes construits par les romains ont subi le même sort que les magnifiques thermes de Bourbonne et autres stations.

Ce n'est qu'au XVII[e] et surtout au XVIII[e] siècle que les eaux de cette station ont commencé à reconquérir leur ancienne réputation.

En 1776 le roi Victor Amédée de Savoie fit construire l'établissement thermal dont il ne reste de nos jours que quelques ruines.

Les thermes actuels et les travaux de captage ont été commencés en 1855 mais ne furent achevés qu'après l'annexion de la Savoie à la France.

L'établissement a reçu en 1881 une extension importante par la construction de l'annexe sud.

Les thermes d'Aix sont surtout réputés par leurs douches dont la puissance est en rapport avec le volume d'eau dont on dispose. (Jacquot et Willm : *Les eaux minérales de France*). De nombreux travaux tant au point de vue chimique qu'au point de vue thérapeutique ont été consacrés aux eaux d'Aix-les-Bains. Mais ces travaux sont déjà anciens ou alors les eaux de cette station n'ont pas été l'objet des déterminations d'ordre physico-chimique telles que la *concentration des ions hydrogène*, l'*ionisation* ou encore la *résistivité électrique*.

Aussi sur les conseils de notre très vénéré Maître le Professeur Laborde, de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, nous avons entrepris de faire la mise au point des diverses publications concernant l'étude chimique de ces eaux et d'autre part d'étudier leurs propriétés physico-chimiques.

Notre travail est divisé en deux parties.

Dans la première nous nous occupons de l'origine de ces eaux et de la nature du sol qu'elles traversent ou dont elles émergent.

L'analyse chimique fera l'objet de la deuxième partie ainsi que l'analyse spectrale, l'étude de la radioactivité et l'interprétation des résultats obtenus.

ORIGINE DES EAUX D'AIX

Aix-les-Bains est située sur la rive droite du lac du Bourget, se trouve à une altitude de 260 mètres et est entourée de montagnes de 1.600 mètres dont la plus connue est le mont Revard. Cette ceinture de montagnes protège efficacement

la ville contre les intempéries. Ses environs sont très pittoresques et contribuent à faire de la ville d'Aix-les-Bains une de nos plus belles stations.

Aix dispose de deux sources thermales : la source d'Alun et la source de Soufre. Son débit est de plus de 4.000 mètres cubes par jour.

Quelle est l'origine des eaux d'Aix ?

Sont-elles d'origine ignée, conséquence d'éruptions volcaniques conformément à la théorie émise en 1847 par Elie de Beaumont ou bien, comme l'affirme Daubrix, sont-elles exclusivement d'origine météorique ?

Les eaux thermales d'Aix-les-Bains ne peuvent pas appartenir au groupe des eaux d'origine ignée. En effet le caractère géologique du bassin hydro-minéral d'Aix-les-Bains, pas plus que celui de toute la région subalpine dont ce bassin fait partie, ne montre trace d'activité volcanique.

La minéralisation des eaux d'Aix-les-Bains et leur radioactivité ne le laissent pas supposer non plus. Il n'y aurait que la thermalité assez élevée de ces eaux qui pourrait servir d'indication, mais cela prouve seulement, comme nous le verrons plus loin, que les eaux d'Aix-les-Bains proviennent des couches profondes de l'écorce terrestre.

Les causes de la thermalité élevée des eaux minérales d'Aix-les-Bains ont été étudiées par Garceix dans son essai morphologique sur le lac du Bourget et la Région d'Aix-les-Bains (Annecy 1919). Cet auteur met l'origine des eaux d'Aix et de Marlioz en rapport avec la structure géologique du lac du Bourget et dit dans son ouvrage ce qui suit sur la thermalité des eaux d'Aix :

« Si on fait les calculs d'équilibre avec les densités variables de l'eau aux différentes températures, on trouve qu'une colonne d'eau provenant de la partie la plus profonde du

lac et s'enfonçant à 2.330 mètres au-dessous du niveau de la mer s'échaufferait à 82° et pourrait remonter jusqu'aux griffons d'Aix où elle sort à 44° après un refroidissement vers sa sortie par suite des infiltrations d'autres eaux ».

D'après l'étude de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie sur les causes de variations des températures des sources d'Aix-les-Bains (Ann. 1931, p. 192) la profondeur d'origine serait beaucoup moindre pour les eaux.

En se basant sur la température moyenne de 46° C, en prenant la température extérieure égale à 10° C et le degré géothermique étant de 35 m., le terme minimum de descente des eaux d'Aix-les-Bains sera une profondeur de : 35 (46° — 10°) = 35 + 36 = 1.260 mètres.

L'écoulement de ces eaux thermales, leur arrivée au jour, exigent la présence de fissures, de fractures ou plutôt de failles, c'est-à-dire de dénivellations géologiques plus ou moins importantes dans la région.

L'étude et recherche de ces failles est d'une grande importance pour l'origine des sources thermales.

Le bassin hydrominéral d'Aix-les-Bains a été naturellement étudié à cet effet et trois théories sont maintenant à considérer.

La plus ancienne est celle de Lory-Willm. (Jacquot et Willm : *Les eaux minérales de France*, p. 280).

« Les sources minérales d'Aix et de Marlioz sont situées à la base d'un escarpement qui n'est autre que la paroi abrupte par laquelle se termine du côté du couchant le massif des Bauges. Les sources d'Aix sont en rapport avec des failles parfaitement accusées dans le relief du sol. Sur la carte géologique de Savoie Lory a figuré au bas de la paroi des Bauges un accident de cette nature qui se dirige de Chambéry sur Mentens et Pugny. »

Les sources d'Aix et de Marlioz sont à trois kilomètres vers l'ouest de cette grande dislocation et leurs eaux arrivent au jour, d'après ces auteurs, par les cheminées correspondant à des accidents secondaires latéraux à la faille principale. (Voir fig. 1).

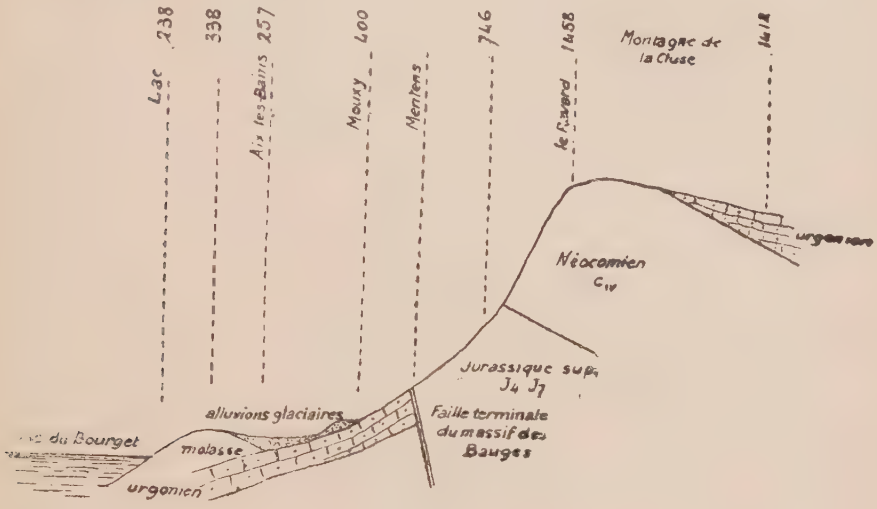

Fig. 1

L'emplacement de cette faille indiquée par Lory est maintenant très discuté.

Revil attribue l'origine des eaux d'Aix non pas à une faille, mais à un pli-faille mettant en contact direct « les bancs verticaux (ou à pendage légèrement Ouest) de l'Urgonien, de l'Hauterivien et du Valanginien avec les couches à pendage Est, faiblement inclinées du jarassique supérieur ».

D'après la coupe donnée par Revil la remontée des eaux est due à un simple reploiement synclinal symétrique et relativement peu profond des calcaires urgoniens. (Voir fig. 2).

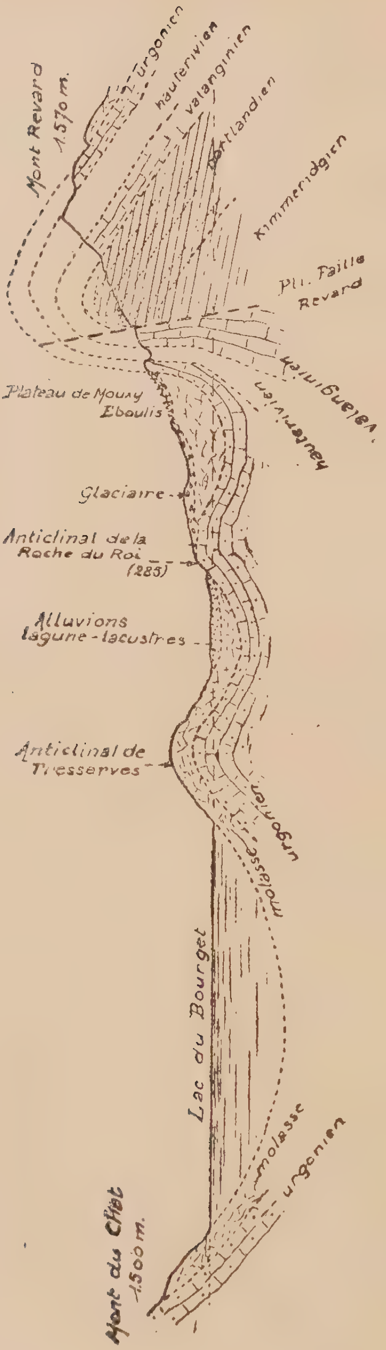
Mont Revard
1.570 m.
urgonien
hauterivien
valanginien
portlandien
kimmeridgien
Pli. Faille
Revard
valanginien
hauterivien
Plateau de Mouxy
Eboulis
Glaciaire
Anticlinal de la
Roche du Roi
(285)
Alluvions
lagune-lacustres
Anticlinal de
Tresserves
urgonien
molasse
Lac du Bourget
molasse
urgonien
Mont du Chat
1.500 m.

Fig. 2

Passons maintenant à l'examen de la troisième hypothèse sur l'origine des eaux d'Aix-les-Bains, celle de M. Kilian, la plus récente et la mieux fondée.

Il conteste à la fois les conclusions de Willm et Lory et de Revil.

On ne peut admettre dit M. Kilian (*Ann. Inst. Hydr. Clim.* 1931, p. 234) dans l'état actuel de nos connaissances, ni l'existence d'une faille verticale admise par Willm et Lory, ni celle d'un pli faible ainsi qu'il est figuré dans la coupe donnée par Revil.

Les eaux d'Aix se font jour à travers les calcaires urgoniens et sortent des fissures et des cavités, dont les calcaires sont criblés dans cette région.

« Ces calcaires urgoniens forment, d'après M. Kilian, un bombement anticlinal très net, sorte de voûte échancrée par l'érosion du côté Ouest et revêtue vers le lac du Bourget d'un manteau mollassique imperméable ». Ce massif calcaire n'est pas, d'après M. Kilian, en relation directe, comme le pensaient plusieurs géologues et M. Revil en particulier, avec les escarpements du même calcaire existant sur le flanc Ouest de la chaîne du Revard. Ces escarpements sont séparés de l'Urgonien d'Aix-les-Bains par des affleurements de mollasse tertiaire.

Pour M. Kilian, la chaîne de Revard représente une masse anticlinale nettement refoulée vers l'Ouest et chevauchant les assises mollassiques et urgoniennes des environs d'Aix qui vont s'enfoncer sous cette chaîne vers l'Est (Voir fig. 3). Il se forme une surface de discontinuité tectonique (chevauchement) à laquelle est liée l'existence des sources d'Aix-les-Bains.

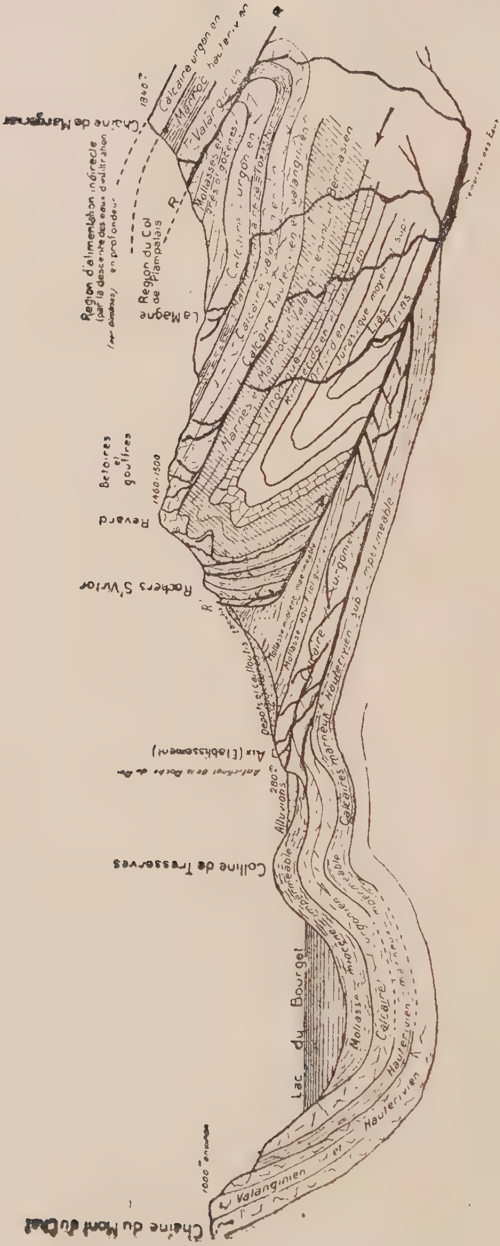
Chaîne du Mont du Chat
Valanginien
Hauterivien
Lac du Bourget
Mollasse
Calcaire
Colline de Tresserves
Alluvions
Aix (Etablissement)
Rochers S^t Victor
Revard
Betoires et gouffres
La Magne
Region du Col de Plainpalais
Trias
Lias
Jurassique moyen
Chaîne de Margeriaz
Calcaire urgonien
Marnes
Valanginien
Berriasien

Fig. 3

Se basant sur cette constitution tectonique M. Kilian donne ses conclusions sur l'origine probable des eaux d'Aix-les-Bains.

« Les eaux chaudes qui emplissent les cavités du calcaire urgonien d'Aix proviennent de l'Est et ont pour origine première la surface de contact anormal (R—R' de la coupe fig. 3) qui s'enfonce à l'Est sous le massif du Revard et qui constitue une surface de discontinuité facilitant la circulation et notamment la remontée rapide des eaux thermales moins denses que les eaux froides ».

Il nous reste maintenant pour terminer l'examen sommaire de l'origine des eaux d'Aix-les-Bains à indiquer également l'origine de leur minéralisation.

Puisqu'il s'agit d'eaux d'infiltration superficielle provenant de la pluie ou de la fonte des neiges, c'est-à-dire d'eaux pratiquement pures, leur minéralisation doit nécessairement provenir des roches, traversées par les eaux au cours de leur trajet souterrain.

Les eaux d'Aix sont thermales et possèdent donc un pouvoir dissolvant considérable. Elles sortent et se font jour à travers les calcaires et doivent être, par suite, sulfatées calciques à l'origine.

D'après Kilian la minéralisation des eaux d'Aix serait due à leur contact avec les gypses et anhydrides triasiques du Massif montagneux du Revard.

Quant au caractère sulfureux des eaux d'Aix-les-Bains, leur sulfuration est due à la réduction des sulfates en dérivés de l'acide hydrosulfurique.

M. Kilian est d'avis que les actions réductrices sont favorisées par des algues microscopiques telles que la *barégine*, dont la présence est nettement observable au griffon de la source d'Alun.

Nous nous permettons à ce sujet d'émettre une supposition : cette réduction ne serait-elle en rapport avec les gisements de lignite, dont parle le Commandant Garceix dans son ouvrage précité ? D'après lui la situation de ces gisements est la suivante : « Ils affleurent aux côtes respectives 262, 282, 317 au-dessus d'une couche d'argile et au-dessous d'alluvions torrentielles formant terrasses à 282, 338 et 360. »

ANALYSE CHIMIQUE DES EAUX MINÉRALES D'AIX-LES-BAINS

Le pouvoir thérapeutique des eaux minérales est connu depuis longtemps et fut apprécié bien avant le développement des sciences naturelles sur des bases scientifiques. L'application des méthodes modernes à l'étude des eaux minérales a grandement contribué à nous renseigner sur leur nature et leurs propriétés médicales. Mais ces méthodes, si développées et si parfaites qu'elles fussent, n'ont pu cependant pénétrer jusqu'au fond des choses et beaucoup de secrets de la nature sont encore « jalousement gardés par les sources ». Il nous reste beaucoup à étudier et à apprendre sur l'origine, la composition chimique, la constitution physico-chimique, l'action physiologique et la thérapeutique.

Dans cette étude, la chimie et la physico-chimie jouent un rôle de tout premier plan. En effet malgré le caractère médical de tout ce qui touche aux eaux minérales, une étude sérieuse doit commencer nécessairement par une analyse détaillée des principes minéraux contenus dans

l'eau et cette tâche incombe à la chimie et à la physico-chimie. Une fois le résultat de cette analyse connu, le médecin pourra le comparer aux résultats thérapeutiques observés. Il saura discerner immédiatement quels sont les principes minéraux excitant telle ou telle fonction du corps humain ou nuisible à tel ou tel état morbide. Il aura ainsi en main un faisceau de renseignements qui le guideront dans son travail. En outre, il pourra découvrir de nouveaux rapports entre la composition chimique et les guérisons qu'il pourra observer chez ses malades.

L'analyse chimique classe les principaux constituants des eaux minérales d'après leur quantité en poids. Mais l'expérience a montré que ce ne sont pas les corps contenus en grande quantité qui confèrent à une eau ses propriétés thérapeutiques. Certains corps se trouvant à l'état de traces sont d'un grand pouvoir thérapeutique et d'autres se trouvant en quantité sont communs à toutes les eaux naturelles, d'où la distinction entre minéralisation principale et minéralisation secondaire.

En tenant compte de la nécessité absolue d'analyser tout ce qui est minéral dans les eaux, même à l'état de traces, le nombre total d'éléments constatés dans les eaux minérales est assez grand et croît de jour en jour au fur et à mesure que se perfectionnent les méthodes de recherches.

Les éléments principaux sont au nombre de dix (hydrogène et oxygène combinés exceptés).

N, Cl, S, C, Si, Ca, Mg, Na, K, Fe.

Au milieu du XIX^{e} siècle le nombre d'éléments a été porté à vingt-sept. Il faut donc ajouter :

Br, I, F, B, P, As, Sr, Mn, Li, Al, Ba, Ni.

Vers 1872 les travaux entrepris par Willm pour la révision de l'annuaire des eaux minérales ont enrichi ce tableau de sept nouveaux éléments :

Rb, Cu, Co, Ge, Zn, Ca, Cs.

En tenant compte des travaux sur les eaux minérales étrangères il y a lieu d'ajouter cinq éléments :

Ti, Sb, Pb, Ag, Bi.

Ajoutons six éléments dont la présence a été signalée dans quelques rares sources :

Sb, Sn, Va, Cr, Hg, Th.

Cette analyse complète dont nous venons de parler ne peut être que le résultat d'un grand nombre de dosages et d'une série de travaux lents et quelquefois pénibles.

Avant de rentrer dans le détail de cette analyse complète il est utile de procéder à un certain nombre de déterminations simples. Ces expériences permettent, étant donné une eau minérale, de l'identifier (diagnose) et par conséquent de suivre les variations de composition avec le temps et le lieu où le prélèvement a été fait.

Les sources qui ont un débit régulier, un captage correctement fait et un régime établi, comme Vichy et Aix-les-Bains, donnent une composition bien définie. L'Institut d'Hydrologie et de Climatologie est très affirmatif dans ses conclusions en donnant l'analyse des eaux de Vichy. « Un travail aussi délicat et approfondi ne présenterait qu'un intérêt médiocre, si les eaux minérales qui en font l'objet se trouvaient spontanément soumises à des variations importantes et désordonnées de la composition chimique. Pour celles des sources de Vichy qui ont fait

l'objet de déterminations récentes nous pouvons affirmer qu'il n'en est pas ainsi » (*Ann. Inst. d'Hydr. et Clim.* 1925, p. 158). Nous verrons plus loin que MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain arrivent aux mêmes conclusions dans l'étude des eaux minérales d'Aix-les-Bains entreprise en 1921. Malgré le caractère altérable des eaux d'Aix-les-Bains par suite de leur propriété sulfureuse, leurs résultats sont en accord avec ceux trouvés par Willm quarante-cinq ans plus tôt dans la révision de l'Annuaire des eaux minérales de France.

Mais il y a bien quelques variations avec le lieu où l'on a fait le prélèvement et avec le traitement de cette eau. On comprend bien que l'eau n'ait plus la même composition à l'établissement de bains qu'au Griffon, étant donné la canalisation assez longue parfois qui sépare ces deux points. Ces variations sont d'autant plus explicables et grandes que l'eau est plus gazeuse. Ces modifications peuvent être dues à une oxydation partielle si les eaux sont sulfureuses, à une perte de gaz ou même à un dépôt de matières minérales pouvant entraîner avec lui certains corps actifs qui se trouvent à l'état colloïdal dans l'eau minérale naturelle. Si parfois on ne décèle pas ces corps à l'analyse des eaux, on les retrouve dans le dépôt.

Il est donc nécessaire de procéder à un certain nombre de déterminations. L'analyse se fait en deux phases : d'une part par des moyens rapides et sur place, d'autre part au laboratoire sur des échantillons prélevés correctement aux sources. Nous tenons à signaler une notion due à M. d'Arsonval. Il fait une série de déterminations sur l'eau naturelle qu'il appelle détermination directe, et sur l'eau ayant subi ébullition et filtration qu'il appelle détermination permanente.

Les auteurs qui se sont occupés de la question ne sont pas d'accord sur le nombre minimum de principes minéraux à analyser. (Touplain : *Analyse générale des eaux*, Paris 1922 ; Hoffmann : *Journ. Pharm. et Chimie*, T. 8, p. 498, 1913 ; Bordas : *Ann. des falsifications*, 1914).

Nous pensons qu'il est juste de nous arrêter au nombre d'essais indiqué dans l'analyse d'identification.

I. — ANALYSE D'IDENTIFICATION D'UNE SOURCE (DIAGNOSE)

Essais physiques :

Thermalité de la source,
Débit,
Résistivité électrique,
Cryoscopie et ionisation,
Concentration d'ions hydrogène,
Indice de réfraction.

Essais chimiques :

Extrait sec fixe à 180° et extrait sulfaté,
Alcalinité,
Dureté, degré hydrotimétrique,
Recherche du soufre et de l'acide carbonique.

THERMALITÉ. — D'une manière générale la température d'une source dépend de la profondeur de la nappe souterraine qui lui donne naissance. Mais elle ne correspond pas exactement à une loi hydrogéologique bien définie basée sur le degré géothermique (Touplain : *Du régime des sources*).

Il faut en effet tenir compte d'une foule d'actions secondaires qui intéressent la nappe souterraine et le trajet de l'eau jusqu'à la surface de l'écorce terrestre. De ces causes secondaires, les plus importantes sont : le voisinage des foyers volcaniques, l'action refroidissante des roches traversées par les eaux thermales et surtout les infiltrations d'eaux froides qui refroidissent les eaux thermales.

Les sources qui viennent jaillir à une haute altitude sont généralement froides. On signale pourtant une source dans le Thibet qui, à une altitude de 4.700 mètres, accuse une température de 84°. La thermalité des sources peut servir de base à une classification des sources. D'une manière précise on appelle :

Source froide : une source dont la température est inférieure à 20°.

Source hypothermale : la température comprise entre 20 et 35°.

Source thermale : la température comprise entre 35 et 50°.

Source hyperthermale : au-dessus de 50°.

La température des deux sources d'Aix-les-Bains, la source dite « d'Alun » et la source dite « de Soufre », ont été déterminées à plusieurs reprises au cours du siècle dernier par :

		Source d'Alun	*Source de Soufre*
		—	—
Bonjean (de Chambéry)	1838	47°	45°
Willm	1877 (août)	44,6	43,5
d'Arsonval, Bordas et Touplain	1921 (12 juillet)	46°	45°
Netter	1932 (15 mars)	46°	43°

(*Les eaux minérales de France*, par Jacquot et Willm ; *Annales des falsifications*, 1923, p. 268 ; *Les eaux minérales des groupes d'Aix-les-Bains et Marlioz*, par MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain).

Malgré la différence des moyens d'observation de Willm et de MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain, nous pouvons cependant dire que la température des eaux minérales d'Aix-les-Bains n'est pas en décroissance et nous voyons qu'elle se classe dans les sources thermales (35°-50°) en s'approchant de la limite supérieure. Ajoutons que parmi toutes les sources sulfureuses alpines celles d'Aix-les-Bains seulement sont thermales, les autres sont froides (Challes, Allevard, Marlioz).

DÉBIT. — MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain ont mesuré le débit des deux sources d'Aix-les-Bains à la date précitée de juillet 1921.

Source d'Alun : 28 litres/seconde ; Source de Soufre : 18 litres/seconde.

Ou par jour :

Source d'Alun : 2.419.200 l./jour ; Source de Soufre : 1.555.200 l./jour.

Les deux sources ensembles fournissent 3.974.400 l./jour.

Par leur débit les eaux d'Aix-les-Bains se classent dans la catégorie française des eaux à grands débits.

La température et le débit des eaux minérales d'Aix-les-Bains ne sont pas rigoureusement constants ; ils subissent des variations, nous disons périodiques, qui se font surtout remarquer pendant la saison des pluies. Ces variations sont causées par des eaux d'infiltration froide dites parasites.

A la suite des pluies et des fontes de neige, ces eaux deviennent plus abondantes que d'habitude, en se mélan-

geant aux thermales non loin de leur émergence elles augmentent leur débit et abaissent en même temps leur température.

La commission consultative de l'établissement thermal d'Aix, guidé par le souci de combattre l'action néfaste de ces eaux parasites et de préserver ainsi le régime normal des sources, provoqua une consultation du service des mines et soumit toute la question à la haute compétence de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie.

Les *Annales* de cet Institut, dans leur édition de 1931, renferment des détails très intéressants sur l'état des travaux entrepris par l'Institut, travaux comprenant à la fois l'étude spécialisée des variations des sources d'Aix et la circulation souterraine des eaux thermales.

RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE. — C'est une grandeur très intéressante et facile à mesurer et qui permet de faire une bonne discrimination dans les sources thermales. La résistivité est en relation avec la minéralisation de l'eau. Par la mesure qui est d'exécution facile on peut saisir toute variation dans la composition chimique de l'eau, depuis le Griffon jusqu'au service. C'est là un précieux avantage et M. Touplain a dit, à juste titre, que la mesure de conductibilité est comparable à la détermination du point de fusion d'une substance solide. MM. Bordas et Touplain (Considérations générales sur la conductibilité, *Ann. des falsifications*, décembre 1924).

Nous reviendrons sur ce sujet dans l'étude physique et chimique. Voici consignés dans un tableau les résultats des mesures faites par MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain, en 1921, à la source et au laboratoire.

Eau dite « d'Alun »	Résistivité électrique à 18° en ohm			Conductivité électrique à 18°		
	à la source	au laboratoire		à la source	au laboratoire	
		Directe	Permanente		Directe	Permanente
Au griffon	1518,19	1453,58	2349,06	$6,58 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-4}$	$4,25 \times 10^{-4}$
A la sortie de la grotte (échantillon pris dans le radier)	1719,30	—	—	$5,8 \times 10^{-4}$	—	—
Au réservoir alimentant les salles de l'établissement	1698,46	—	—	$5,88 \times 10^{-4}$	—	—
Aux baignoires	1698,46	—	—	$5,88 \times 10^{-4}$	—	—
Eau dite « de Soufre »						
Au griffon	1458,80	1421,43	1924,23	$6,85 \times 10^{-4}$	$7,05 \times 10^{-4}$	$5,19 \times 10^{-4}$
A la buvette	1667,20	—	—	$5,99 \times 10^{-4}$	—	—

Nous voyons donc que la conductibilité décroît depuis le griffon jusqu'au lieu d'utilisation. On peut admettre que la valeur limite que peut atteindre cette grandeur après un long parcours n'est autre que la valeur obtenue dans l'essai permanent. Nous comparerons ce fait avec la variation de l'extrait sec prélevé au griffon et au réservoir.

CRYOSCOPIE ET IONISATION. — L'abaissement du point de congélation a été déterminé au laboratoire. Voici les résultats de cette détermination d'après MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain : les prélèvements ont été faits au griffon.

Source d'Alun		*Source de Soufre*	
Directe	Permanente	Directe	Permanente
—0°,015	—0°,010	—0°,015	—0°,01

Nous reviendrons sur ces résultats dans l'étude physico-chimique, quand nous étudierons l'ionisation et ses rapports avec la résistivité. Vu la faible minéralisation des eaux d'Aix-les-Bains, la détermination de l'abaissement cryoscopique n'offre pas de résultats très intéressants à cause de la faible sensibilité de ce procédé.

INDICE DE RÉFRACTION. — Aucun auteur ne l'a étudié spécialement. D'ailleurs il se rapproche beaucoup de celui de l'eau pure et n'offre aucun intérêt.

MESURE DU pH. — Nous en parlerons dans l'étude physico-chimique.

ESSAIS CHIMIQUES

Extrait sec fixe à 180° et extrait sulfaté. — Généralement on le fait par évaporation au bain-marie de 500 cm^3 d'eau, on dessèche à 100°, puis on chauffe à 180°. Il faut prendre certaines précautions dans le cas où il n'y a pas de bicarbonate, le chlorure de magnésium peut alors s'hydrater. On a intérêt alors à ajouter une certaine quantité de carbonate de sodium dont on tiendra compte dans l'évaluation de l'extrait sec.

Les pesées directes du résidu ne pouvant servir qu'approximativement au contrôle de l'analyse, il est nécessaire de déterminer également le résidu sulfaté. On l'obtient en ajoutant à l'extrait sec obtenu par dessication à 180° quelques cm^3 d'une solution normale d'acide sulfurique.

Les mêmes déterminations sont faites sur l'eau bouillie et filtrée à titre de détermination permanente.

On prend un ballon rond en verre « Pyrex » dans lequel on met 500 cm^3 d'eau minérale ; on fait bouillir cinq minutes. On bouche et laisse refroidir. On met l'eau minérale bouillie dans une fiole jaugée de 500 cm^3 et l'on complète avec de l'eau distillée fraîchement bouillie jusqu'à 500 cm^3. On mélange, on filtre et c'est sur le filtrat que l'on opère les déterminations dites permanentes.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats des expériences entreprises par Bonjean (1838), Willm (1874), d'Arsonval, Bordas et Touplain (1921), et par nous pour déterminer le résidu fixe à 180° et sulfaté. Les nombres donnés sont des grammes par litre.

T. 2. *Résidus fixés à 180° et sulfatés*

	Lieu de prélèvement		Source dite d'Alun		Source dite de Soufre	
			Directe	Permanente	Directe	Permanente
Bonjean (1838)		Minéralisation totale	0,4107	—	0,4300	—
Willm (1874)		Résidu fixe sec à 180°	0,4537	—	0,4925	—
MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain (1921)	Au griffon	Résidu fixe sec à 180°	0,512	0,313	0,556	0,373
		Résidu fixe sec à 180°	0,562	0,319	0,604	0,383
	Au réservoir	Résidu fixe sec à 180°	0,483	0,326	—	—
		Résidu sulfaté	0,522	0,333	—	—
Netter (1932)	Au griffon	Résidu sulfaté	0,4986	—	0,5510	—
		Résidu sulfaté	0,5628	—	0,6012	—

Les chiffres de Bonjean et Willm sont donnés à titre indicatif et historique.

Ces résultats montrent que les eaux minérales d'Aix-les-Bains se classent dans les eaux à faible minéralisation.

Pour la source d'Alun les résidus secs et sulfatés ont été déterminés par MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain sur deux prélèvements effectués l'un au griffon, l'autre au réservoir. Conformément aux prévisions, les résidus au réservoir sont plus faibles qu'au griffon.

Nous allons vérifier que les variations du résidu sec sont en accord avec les variations de conductivité. A cet effet consultons le tableau 3 dans lequel sont réunies les déterminations du résidu sec et de résistivité pour la source d'Alun correspondant aux prélèvements faits au griffon et au réservoir alimentant les salles de l'établissement.

T. 3. *Source d'Alun*

Eau dite d'Alun	Résidu sec à 180°		Résidu sulfaté		Résistivité électrique ohms à 18°	Conductivité électrique à 18°
	Directe	Permanente	Directe	Permanente		
Au griffon.....	0,512	0.313	0,562	0,319	1518,19	$6{,}58 \times 10^{-4}$
Au réservoir.....	0,484	0,326	0,522	0,333	1698,46	$5{,}88 \times 10^{-4}$

Voici comment MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain expliquent les résultats consignés dans ce tableau : « Ces résultats font ressortir certaines différences de composition des eaux suivant qu'elles sont prélevées au griffon, au

réservoir, aux baignoires, etc. Il est évident que pendant son parcours l'eau perd une partie de ses gaz : acide carbonique, hydrogène, soufre et les sels dissous se déposent dans les canalisations ».

ALCALINITÉ. — Toutes les eaux à de rares exceptions près sont alcalines ; cette alcalinité est due le plus souvent aux carbonates alcalino-terreux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique aux carbonates alcalins et quelquefois à des silicates, et dans le cas des eaux sulfureuses, à des sulfures.

La détermination de l'alcalinité se fait en sursaturant l'eau par un excès d'acide sulfurique décinormal et en titrant la liqueur obtenue par la soude décinormale en présence de la phénophtaléine comme indicateur.

On prend 100 cm^3 d'eau, on ajoute 25 cm^3 d'acide sulfurique décinormal, on fait bouillir pendant 20 minutes, on ajoute quelques gouttes de la solution alcoolique de phénophtaléine et l'on titre l'excès d'acide à l'aide d'oxyde de sodium décinormal. L'alcalinité est donnée par litre par un nombre de cm^3 de solution décinormale ; c'est l'alcalinité directe et totale. La même opération effectuée sur l'eau bouillie et traitée comme nous l'avons dit plus haut donne l'alcalinité permanente.

T. 4 *Alcalinité des eaux minérales d'Aix-les-Bains*

		Source d'Alun		Source de Soufre	
		Directe	Perm.	Directe	Perm.
Au griffon	Nombre de cm^3 $\frac{N}{10}$ par litre	40	30	44	4

L'alcalinité des eaux d'Aix-les-Bains (que nous établirons plus loin) en absence de sulfures est due uniquement à la présence de carbonates et de silicates.

D'après Willm l'alcalinité d'une eau est une constante très importante déterminant peut-être le pouvoir thérapeutique des eaux. Nous verrons plus loin que par la considération de l'anhydride phosphorique nous pourrons déterminer l'alcalinité d'une façon plus précise.

DURETÉ (Degré hydrotimétrique des eaux). — Cette détermination est basée sur le principe suivant : une solution hydroalcoolique de savon versée peu à peu dans l'eau distillée pure communique à cette eau la propriété de mousser par l'agitation, et la mousse persiste après agitation. Mais si on verse la solution de savon dans l'eau contenant des sels alcalino-terreux, le savon est décomposé, il se forme des sels alcalino-terreux avec l'acide oléique, margarique et stéarique et ce n'est que lorsque tous les métaux alcalino-terreux seront salifiés qu'un léger excès de solution de savon communique à l'eau la propriété de mousser. Toutefois il faut remarquer que 0 gr. 10 de savon sont nécessaires pour faire mousser un litre d'eau pure. Si la solution de savon est titrée le nombre de cm^3 nécessaire pour obtenir une mousse persistante peut donner le moyen de se rendre compte approximativement de la teneur de l'eau en carbonate de chaux et de magnésie, sulfate de chaux et de magnésie, chlorure de calcium et de l'acide carbonique dans leur ensemble.

On apprécie cette teneur au moyen d'une unité de convention, le degré hydrotimétrique, qui, par définition, correspond à une quantité de sels de calcium ou de magnésium équivalente à 0 gr. 01 de calcium par litre.

Les auteurs apprécient ces degrés hydrotimétriques au moyen d'une solution alcoolique de savon (liqueur hydrotimétrique ou liqueur d'épreuve) dont le titrage est déterminé par l'emploi d'une solution de chlorure de calcium obtenu en dissolvant 0 gr. 25 de chlorure de calcium pur et récemment fondu dans la quantité d'eau nécessaire pour faire un litre. D'autre part, on emploie une burette graduée de telle manière que 23 de ses divisions correspondent à 24/10 de centimètre cube. La première division ne porte aucun chiffre ; chacune des autres divisions représente un degré hydrotimétrique.

Si on verse avec cette burette ainsi graduée la solution titrée de savon dans 40 cm³ de solution contenant 0 gr. 25 de chlorure de calcium par litre, on en emploie 22 divisions. Une division de la burette ou un degré hydrotimétrique correspond à $\frac{0,25}{22} = 0,01$ de carbonate de calcium et à 0 gr. 0114 de chlorure de calcium.

Pour faire l'essai d'une eau on commencera par déterminer le nombre de cm³ de liqueur d'épreuve nécessaire pour amener la formation d'une mousse persistante dans un volume connu, 40 cm³ par exemple de solution normale de chlorure de calcium, on opérera ensuite de même avec un égal volume d'eau à essayer et, s'il faut p cm³ pour produire la mousse persistante, le degré hydrotimétrique sera de $22 \frac{n}{n}$.

Nous donnons dans le tableau suivant les essais hydrotimétriques effectués sur les eaux d'Aix-les-Bains, le prélèvement ayant été fait au griffon.

Source d'Alun		Source de Soufre	
Totale	Permanente	Totale	Permanente
26°	16°	27°	16°

La durée permanente est due aux sels de magnésium et de calcium autres que les carbonates.

RECHERCHES CHIMIQUES. — *Dosage du soufre* : La recherche du soufre dans le cas d'une source sulfureuse est très importante et assez compliquée par suite de la grande variété des composés de ce corps qui peuvent se trouver dans les eaux minérales.

Ces dérivés sont :

L'acide sulfhydrique libre	H^2S
Ses sels métalliques neutres	M^2S (sulfures)
Ses sels métalliques acides	MHS (sulfhydrates)
L'acide sulfureux	SO^2
Ses sels métalliques	M^2SO^3 (sulfites ou dérivés sulfureux)
Les hyposulfites	$M^2S^2O^3$
Le soufre libre à l'état de suspension	S
Le soufre des polysulfures	M^2S^n
L'acide sulfurique	SO^4H^2
Et ses sels	SO^4M^2 (sulfates)

M indique un métal alcalin.

Toutes les méthodes de recherche du soufre peuvent être divisées en quatre groupes.

A) *Sulfhydrométrie* : a pour objet de fixer l'H^2S libre, les sulfures, les sulfhydrates, les sulfites, les hyposulfites et l'anhydride sulfureuse.

Elle est basée sur la réaction directe de l'eau minérale sur la solution titrée d'iode et comporte deux déterminations : celle de H^2S libre, des sulfures et des sulfites (cette déter-

mination se fait sur l'eau minérale naturelle) et celle des hyposulfites qui se fait sur l'eau minérale désulfurée, c'est-à-dire après élimination des composés du soufre, faisant l'objet du premier dosage.

B) On produit des dégagements successifs d'hydrogène sulfuré par des traitements appropriés et l'on dose ce gaz par une solution titrée d'iode. On peut ainsi déterminer successivement :

H^2S libre, c'est-à-dire dissous dans l'eau minérale ;

H^2S demi-combiné c'est-à-dire des sulfhydrates ;

H^2S correspondant aux monosulfures ;

le soufre libre en suspension et les polysulfures.

C) *Dosage du soufre total*, c'est-à-dire contenu dans tous les corps indiqués dans la nomenclature présentée plus haut. On y réussit par l'oxydation d'une prise d'essai directe de l'eau minérale.

D) *Dosage de l'acide sulfurique*, c'est-à-dire de l'ion SO^4 contenu dans l'eau minérale.

A) *Sulfhydrométrie :* Elle a pour but, comme nous l'avons déjà dit, le dosage du soufre total des composés sulfurés et sulfureux. Les composés étant assez altérables en présence des oxydants et des réducteurs, il est nécessaire d'opérer le prélèvement avec certaines précautions et d'éviter autant que possible tout contact avec l'air et la lumière. Il est donc préférable d'opérer l'analyse à la source même, mais, en cas d'impossibilité il conviendra de recueillir le prélèvement dans des bouteilles entièrement remplies, soigneusement bouchées et en verre foncé.

La sulfhydrométrie a été mise au point par Dupasquier

en 1840 et a été appliquée pour la première fois par lui-même dans l'analyse des eaux minérales sulfureuses d'Allevard (Isère).

C'est un dosage du soufre par l'iode titrée. Au début on se servait de solution alcoolique d'iode à 2 gr. d'iode pour 100 cm^3 d'alcool. Maintenant on fait usage d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Fihlol a le premier conseillé cette manière de faire ; la solution dont il se servait avait la composition suivante : 5 gr. d'iode pur et sec, 6 gr. 25 d'iodure de potassium pour 250 cm^3 d'eau distillée. Aujourd'hui on utilise des solutions

$$\frac{N}{10}, \frac{N}{50} \text{ et } \frac{N}{100}$$

à volonté, suivant la teneur de l'eau à analyser en composés du soufre.

La teneur d'une eau minérale en composés sulfureux s'exprime en degrés sulfhydrométriques. Par définition une eau est dite avoir n degrés sulfhydrométriques si, à un volume de un litre de cette eau, il faut ajouter une quantité de solution d'iode correspondant à $n \times 10$ mg. d'iode.

Donc pour exprimer le résultat d'un dosage en degrés sulfhydrométriques, on calcule d'abord la quantité d'iode absorbée par la prise d'essai, et ensuite la quantité correspondant à un litre d'eau. En divisant le nombre exprimant la quantité d'iode en mg. par 10, on obtiendra le degré sulfhydrométrique de l'eau étudiée.

Comme les eaux d'Aix-les-Bains ont une faible teneur en produits sulfurés, nous nous sommes servis d'une solution titrée $\frac{N}{100}$ d'iode. D'après Touplain (*Analyse générale des eaux*, p. 103), le dosage sulfhydrométrique s'opère de la façon suivante :

« Dans une fiole jaugée on introduit 200 cm³ d'eau à analyser, on y ajoute à l'aide d'un tube gradué 4 cm³ d'eau d'une solution concentrée de chlorure de baryum pour l'élimination des carbonates et des silicates. (La méthode primitive de Dupasquier n'en tenait pas compte et pourtant les carbonates et les silicates peuvent influencer le résultat).

On bouche le ballon avec un bouchon de liège et on le retourne plusieurs fois pour bien mélanger les liquides.

On laisse au repos quelques temps dans l'obscurité pour éviter l'action de la lumière et pour rassembler le précipité au fond du ballon.

Dans un ballon jaugé à deux traits à 100 cm³ et à 110 cm³ on place 10 cm³ de liqueur titrée d'iode $\frac{N}{100}$.

On filtre l'eau qui a été précipitée par le chlorure de baryum dans le ballon contenant déjà les 10 cm³ d'iode $\frac{N}{100}$ jusqu'à l'affleurement du trait de jauge à 110 cm³. Continuant la filtration dans une autre fiole, on prélève 2 cm³ de liquide filtré qu'on ajoute dans le premier ballon à deux traits de 100 et 110 cm³, qui aura maintenant 10 cm³ d'iode $\frac{N}{100}$, 100 cm³ de liquide filtré directement et encore 2 cm³ du même liquide ajouté après, c'est-à-dire la moitié de la prise d'essai : 100 cm³ d'eau à analyser.

On verse le contenu du ballon (ces 102 cm³) dans une autre fiole de 250 cm³ environ, on ajoute 2 cm³ d'une solution de SO^4H^2 $\frac{N}{1}$ pour mettre en liberté H^2S des sulfures et on titre l'excès d'iode au moyen d'une solution d'hypo-

sulfite $\frac{N}{100}$ normale en ajoutant à la fin 1 cm³ d'empois d'amidon bien clair.

Calcul du degré sulfhydrométrique :

100 cm³ d'eau à analyser ont absorbé N cm³ d'iode

100 cm³ — — — $\frac{N \times 1,27}{1000}$ gr. d'iode

100 cm³ — — — $N \times 1,27$ mgr. d'iode

1000 cm³ (1 litre) — — $N \times 1,27 \times 10$ mgr. d'iode

Le degré sulfhydrométrique a pour expression

$$D^\circ = \frac{N \times 1,27 \times 10}{10} = N \times 1,27$$

En multipliant D° par 10 nous avons la quantité d'iode en mgr. correspondant aux composés sulfurés et sufureux $A = D^\circ \times 10 = N \times 1,27 \times 10$.

OBSERVATION. — L'eau ne doit pas contenir plus de 400 à 500 mgr d'H^2S libre par litre. Dans les deux cas des eaux d'Aix-les-Bains cette réserve ne nous inquiète pas ainsi que pour toutes les autres eaux minérales, puisque la teneur maxima en H^2S est de 300 mgr. par litre constaté à la source du lac de Hemmelsdorf, près de Lübeck (Lepape : *Ann. Inst. Hydr. et Clim.*, 1925, p. 5). En France ce sont probablement les eaux de Challes qui sont les plus riches en H^2S.

INTERPRÉTATION DU DEGRÉ SULFHYDROMÉTRIQUE. — La méthode que nous venons de décrire nous sert à fixer deux groupes de composés du soufre.

1^er^ *groupe*. — L'acide sulfhydrique libre, ses dérivés métalliques (monosulfures), les sulfhydrates (hydrogène

sulfuré demi combiné), l'acide sulfureux libre SO^2 et ses dérivés (sulfites). Les réactions sont :

$$H^2S + 2I = 2HI + S.$$
$$M^2S + 2I = 2MI + S.$$
$$MSH + 2I = MI + HI + S.$$
$$SO^2 + 2I + 2H^2O = 2HI + H^2SO^4.$$

Dans ces groupes de réaction

127 gr. d'iode correspondent à 17 gr. H^2S ou 16 gr. S.

1 gr. d'iode correspond à $\frac{17}{127} = 0{,}13366$ gr. H^2S ou $\frac{16}{127} = 0{,}12596$ gr. S.

2e *groupe*. — Ce sont les hyposulfites qui agissent suivant la réaction :

$$2\,Na^2S^2O^3 + 2I = 2\,NaI + Na^2S^4O^6.$$

Dans cette réaction : 127 gr. d'iode correspondent à 64 gr. de soufre de l'hyposulfite d'où

1 gr. d'iode correspond à $\frac{64}{127} = 0{,}5039$ gr. de soufre de l'hyposulfite.

Il reste encore un groupe de composés du soufre qui ne peut pas être fixé par cette méthode : le soufre libre en suspension, le soufre des polysulfures et les sulfates.

Nous voyons donc que si nous sommes en possession du nombre de mgr. d'iode correspondant à un litre d'eau minérale, nous ne pourrons préciser si nôtre soufre appartient aux composés du premier ou du deuxième groupe. Par contre si la solution ne contient pas d'hyposulfites, nous pourrons évaluer la quantité du soufre contenu dans un litre par la formule donnée.

ESSAIS SUR LES HYPOSULFITES ET LEUR DOSAGE. — Avant de doser les hyposulfites il faut désulfurer l'eau, c'est-à-dire éliminer H^2S, les sulfures, SO^2 et les sulfites. Il faut également débarrasser l'eau minérale des carbonates et silicates alcalins qu'elle contient.

On fait cette opération préliminaire de la façon suivante :

On agite 200 cm^3 d'eau minérale avec du sulfate de plomb pur. On introduit le carbonate ou le sulfate de plomb par petites portions et en agitant à chaque fois. Lorsque la dernière portion de carbonate de plomb ajoutée demeure blanche, on admet que la précipitation des sulfures est terminée, on ajoute alors quelques cm^3 d'une solution concentrée de chlorure de baryum, on agite à nouveau, on laisse reposer plusieurs heures et l'on filtre. Le filtrat est soumis à des réactions prouvant l'absence des sulfures.

Le filtrat additionné de quelques gouttes de potasse ne doit pas donner de coloration rouge avec la solution de nitroprussiate de soude (nitrosoferricyanure de soude) de formule $Fe\ Cy^5\ NO\ Na^2$.

On fait ensuite une épreuve pour s'assurer de la présence d'hyposulfites : absorption d'iode et formation de précipité noir avec le nitrate d'argent.

Quand la première épreuve est négative et la deuxième positive, on dose les hyposulfites par la méthode que nous avons donnée pour le degré sulfhydrométrique. Il y a une petite différence toutefois : On n'ajoute pas d'acide avant le dosage à la liqueur à titrer.

La quantité d'iode correspondant aux hyposulfites contenue dans un litre d'eau minérale à analyser est donnée par la formule suivante :

$$A^2 = N^2 \times 1{,}27 \times 10.$$

Le soufre correspondant est donné par

$$S^2 = A^2 \times \frac{64}{127} = A \times 0{,}5039.$$

Si nous revenons au degré sulfhydrométrique on a

$A^1 = N^1 \times 1{,}27 \times 10$ mg. d'iode correspondant au soufre total.

Alors $A^1 - A^2 = A$ donne l'iode correspondant aux composés du premier groupe (H^2S, sulfures, etc.) et le soufre des composés sulfurés $S = A \times \frac{16}{127} = A\ 9{,}12598$.

B) Recherche du soufre par dosages successifs d'hydrogène sulfuré gazeux. — Par cette méthode on peut doser :

l'hydrogène sulfuré libre,

l'hydrogène sulfuré demi combiné (sulfhydrates),

les monosulfures,

le soufre libre et les polysulfures.

1° *Dosage de H^2S libre de l'eau minérale.* — On opère sur un échantillon de 200 cm³ d'eau minérale. Le procédé simple est celui du déplacement ou si l'on veut de l'épuisement de la solution en H^2S par un courant gazeux d'hydrogène pur. Les gaz dégagés viennent barboter dans une solution titrée d'iode.

On titre l'excès d'iode par une solution d'hyposulfite $\frac{N}{100}$ en fin d'opération.

On comprend bien que l'hydrogène doit être pur et surtout sans H^2S. On l'obtient à partir d'acide sulfurique dilué pur (25 %) sur la grenaille de zinc pur, l'hydrogène est lavé avant son barbotage dans une solution légèrement acide de MnO^4K à 10 % d'abord et par une solution de

Na O H à 10 % ensuite. Le ballon contenant 200 cm³ d'eau minérale et soumis au barbotage est chauffé entre 40 et 50° pour bien éliminer H^2S. L'opération dure une heure et demie environ. (Pour description de l'appareil et le mode opératoire voir Touplain : *Analyse générale des eaux*, p. 106). L'hydrogène chargé d'H^2S passe dans deux tubes contenant la solution titrée d'iode. Il y est absorbé entièrement. L'opération terminée, on verse la solution contenue dans ces tubes dans une fiole de 250 cm³, on ajoute 2 à 4 cm³ d'acide sulfurique $\frac{N}{1}$ et l'on titre l'excès d'iode par l'hyposulfite $\frac{N}{100}$. Les résultats sont :

A^3 = quantité d'iode absorbé

$$\frac{A^3 \times 5 \times 17}{127} = A^3 \times 5 \times 0{,}13386 \text{ mg. de } H^2S \text{ ou}$$

$$\frac{A^3 \times 5 \times 16}{127} = A^3 \times 5 \times 0{,}12598 \text{ mg. de S.}$$

2° *Dosage de l'hydrogène sulfuré demi combiné (sulfhydrates)*. — On remet l'appareil précédent en place après avoir pris soin de laver à l'eau pure les tubes qui contenaient la solution d'iode.

Dans le flacon contenant les 250 cm³ d'eau minérale d'où l'on a chassé l'H^2S par l'opération précédente on introduit 20 cm³ d'une solution de chlorure d'ammonium à 10 % et 20 cm³ d'une solution de sulfate manganeux à 2,5 %, il se forme du sulfure de manganèse correspondant aux monosulfures tandis que l'hydrogène sulfuré demi combiné est mis en liberté suivant la réaction.

$$2\,Na\,HS + Mn\,SO^4 = Na^2\,SO^4 + Mn\,S + H^2S.$$

On déplace comme précédemment l'hydrogène sulfuré par de l'hydrogène libre et pur. On titre l'excès d'iode par la solution d'hyposulfite à $\frac{N}{100}$ en présence d'une certaine quantité d'acide sulfurique.

A^4 = quantité d'iode absorbée en mg. On a

$A^4 \times 5 \times \frac{17}{127} = A^4 \times 5 \times 0{,}13386$ mg. d'H^2S pour un litre ou

$A^4 \times 5 \times \frac{16}{127} = A^4 \times 5 \times 0{,}12598$ mg. de S pour un litre.

3° *Dosage des monosulfures.* — Dans le ballon contenant 200 cm³ d'eau minérale, maintenant débarrassée d'H^2S et de sulfhydrate, il s'est formé par suite de l'introduction de sulfate de manganèse un précipité de sulfure de manganèse (réaction indiquée plus haut). Mais si l'eau contient également des sulfures ils ont eux aussi donné naissance à un précipité de sulfure de manganèse. En sorte que le précipité correspond à la fois aux sulfhydrates et aux monosulfures. On maintient durant quelques heures le ballon au repos et dans une atmosphère d'hydrogène pour éviter toute oxydation du sulfure de manganèse par l'air. On décante trois fois avec de l'eau contenant un peu de chlorure d'ammonium pour faciliter la filtration et l'on filtre.

Le soufre du précipité peut être dosé de deux façons :

1° On le dissout dans l'acide chlorhydrique et l'on filtre. Le soufre libre et les polysulfures sont précipités et restent sur le filtre.

On précipite à nouveau Mn S par le sulfure d'ammonium

dans les conditions habituelles et l'on dose Mn S par pesée après calcination dans un courant d'hydrogène.

2° Autre méthode plus rapide : On dissout le précipité de Mn S primitivement obtenu dans l'acide chlorhydrique et dans un appareil approprié (vase clos). On néglige la solution chlorhydrique contenant le manganèse, mais on s'intéresse à la quantité d'H^2S dégagée pendant la solution du Mn^5 en H Cl qu'on absorbe dans une solution d'iode $\frac{N}{100}$ et l'on finit le titrage par retitrage de l'excès d'iode au moyen d'une solution d'hyposulfite à $\frac{N}{100}$ en présence de $SO^4 H^2$; le soufre libre et celui des polysulfures reste sur le filtre.

A^5 = quantité en millig. d'iode absorbé et correspondant à 200 cm³ d'eau.

Nous évaluons maintenant la quantité de soufre correspondant à l'iode absorbé. On a

$A^5 \times 5 \times 0{,}13386$ mg. de H^2 S correspondant aux monosulfures et aux sulfhydrates et :

$A^5 \times 5 \times 0{,}12598$ mg. de soufre correspondant aux monosulfures et aux sulfhydrates.

4° *Dosage du soufre libre en suspension et des polysulfures.* — Le soufre est resté sur le filtre après que l'on a traité le sulfure de manganèse par l'acide chlorhydrique. On met le soufre avec le papier qui le supporte dans une fiole avec 50 cm³ d'eau, on chauffe à l'ébullition en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique pur ; on oxyde ensuite par du chlorate de potassium introduit par petites portions, on laisse refroidir, on filtre, évapore sur le bain de sable, reprend par l'eau chaude et on filtre si le liquide n'est pas

clair. On ramène la solution à 50 cm^3 et on précipite le SO^4 Mn par le chlorure de baryum et l'on calcule le soufre comme suit :

Soit P le poids de SO^4 H^2 correspondant à 200 cm^3 d'eau, la quantité de soufre S en suspension et de polysulfures est égal à $0,1375 \times 5 \times P$.

C) Recherche du soufre total. — Dosage de H^2S, libre, des sulfures, sulfites, hyposulfites, soufre libre en suspension et des polysulfures et sulfates.

On introduit 100 cm^3 d'eau à analyser dans un ballon jaugé à long col. Ensuite dans le même ballon on introduit au-dessus de l'eau minérale une couche d'eau bromée mais sans mélanger. Cela est fait pour éviter les pertes dues à H^2S libre. Ensuite on transvase le contenu du ballon dans une fiole cônique que l'on chauffe sur un bain-marie en ajoutant de temps en temps de l'eau bromée jusqu'au moment où le liquide s'éclaircit.

Ensuite on porte à l'ébullition en présence d'acide chlorhydrique, on chasse ainsi l'excès de brome et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Soit P le poids de sulfate de baryum obtenu, on a pour le soufre total : $S = P \times 0,1376 \times 10$ gr. par litre d'eau.

D) Dosage de l'acide sulfurique. — Lorsque l'eau minérale ne contient pas de soufre en suspension et de polysulfures (c'est le cas des eaux minérales d'Aix-les-Bains), la teneur en soufre total déterminée comme il est indiqué en C moins le soufre dosé par la méthode sulfhydrométrique (en tenant compte bien entendu de la présence ou de l'absence des hyposulfites) donne le soufre correspondant

aux sulfates. C'est le procédé que l'on doit suivre de préférence.

Mais on peut doser l'acide sulfurique directement dans l'eau minérale. On prend 100 cm^3 d'eau, on la désulfurise par agitation avec du carbonate de plomb pur. On décante et on traite le liquide clair plusieurs heures avec le nitrate d'argent pour éliminer les hyposulfites. On filtre, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique et on précipite l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, on filtre, on lave et l'on pèse.

Les résultats des recherches du soufre effectuées par les méthodes que nous venons d'exposer sont consignés dans le tableau 5. Nous donnons ici les résultats de Willm (Jacquot et Willm. *Les eaux minérales de France*), de MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain (*Ann. des falsifications*, 1923, p. 276) et enfin les nôtres.

T. 5. *Teneur en soufre des eaux minérales d'Aix-les-Bains*

Prélèvements faits au griffon Chiffres en gr. par 1 litre d'eau minérale	Willm		MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain		Netter	
	Source d'Alun	Source de Soufre	Source d'Alun	Source de Soufre	Source d'Alun	Source de Soufre
Degré sulfhydrométrique						
D°	—	—	3°81	2°54	4°12	3°9
Hydrogène sulfuré libre.....	0,00374	0,00337	0,0051	0,00337	0,0055	0,0052
1° Soufre correspondant au D°...	—	—	0,0048	0,0032	0,0052	0,0049
2° — des hyposulfites	0,0038	0,0038	Néant	Néant	Traces	Traces
3° — de l'acide sulfhydrique libre	—	—	0,0048	0,0032	0,0052	0,0049
4° — de l'acide sulfurique demi combiné à l'état de sulfhydrats	—	—	Néant	Néant	Néant	Néant
5° — des monosulfures	—	—	—	—	Néant	Néant
6° — libre et à l'état de polysulfures	—	—	—	—	Néant	Néant
7° Somme des 2°, 3°, 4°, 5° et 6°	—	—	0,0048	0,0032	0,0052	0,0049
8° Soufre des sulfates	0,04376	0,05012	0,0430	0,0560	0,0425	0,0548
9° — total : 7° et 8°.....	—	—	0,0478	0,0592	0,0477	0,0597

INTERPRÉTATION ET OBSERVATIONS CONCERNANT LE DOSAGE DU SOUFRE

Pour ce qui concerne les dosages de Willm nous nous sommes reportés au livre « *Les eaux minérales de France* », par Jacquot et Willm.

Les chiffres concernant la sulfhydrométrie nous les avons rigoureusement reproduits tels que nous les trouvons dans cet ouvrage et nous avons nous-mêmes calculé les chiffres concernant le soufre des sulfates à partir des données correspondantes contenues dans l'ouvrage que nous venons de citer, notamment :

Source d'Alun SO^4 Ca — 0,0781 ; SO^4 Mg ; 0,0493 et 0,0545 (en gr. par 1 litre d'eau).

Source d'Alun SO^4 Ca 0,0781 ; SO^4 Mg 0,0493 et SO^4 Na^2 Na^2 0,0337 (en gr. par 1 litre d'eau).

On obtient pour le soufre des sulfates 0,04376 pour l'Alun et 0,05012 pour la source dite de Soufre.

Quant aux résultats d'expériences que dans notre tableau nous avons porté au nom de MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain, nous les avons empruntés aux *Annales des falsifications*, 1923, page 268. Voici le texte explicatif qui accompagne ces résultats.

« Les eaux des deux sources ne renferment pas d'hyposulfites. La quantité d'hydrogène sulfuré libre trouvée dans ces deux eaux correspond à celle qui serait calculée d'après le degré sulfhydrométrique. L'eau sulfurée des sources d'Aix-les-Bains a conservé depuis 45 ans son titre sulfhydrométrique. Nous retrouvons en effet les chiffres donnés

par Bonjean et Willm » et plus loin comme conclusion : « quant au degré sulfhydrométrique que nous avons exprimé d'autre part (voir le tableau 5), ils peuvent être considérés comme identiques à ceux de Willm. Nous ne signalons pas d'hyposulfites, mais le fait ne présente pas d'importance puisqu'on n'en avait trouvé que de faibles traces ».

Enfin le degré sulfhydrométrique des eaux d'Aix-les-Bains n'est pas indiqué par Jacquot et Willm, mais les expériences de Willm nous fournissent d'abondantes données pour le calculer.

Source dite « d'Alun » : Quantité d'iode correspondant à 0,00374 gr. d'hydrogène sulfuré :

$$H^2S + 2\,I = 2\,HI + S$$

Donc 127 gr. de I correspondent à 17 gr. H^2S

1 gr. de I correspond à 0,13386 gr. H^2S

d'où pour 0,00374 gr. d'H^2S (chiffre de Willm) la quantité d'iode correspondante sera $\frac{0{,}00374}{0{,}13386}$ gr. $= \frac{0{,}00374 \times 1000}{0{,}13386}$ = 27,93 mgr. d'iode.

Quantité d'iode correspondant à 0,0038 gr. de soufre des hyposulfites :

$$2\,S^2O^3Na^2 + 2\,I = 2\,NaI + S^4O^6Na^2$$

127 gr. de I correspondent à 64 gr. de S

1 gr. de I correspond à 0,5039 gr. de S des hyposulfites.

D'où pour 0,0038 gr. de S des hyposulfites (chiffres de Willm) la quantité d'iode correspondante sera

$\frac{0{,}0038}{0{,}5039} = 7{,}54$ mgr. d'iode.

La quantité d'iode correspondant à l'hydrogène sulfuré et au soufre des hyposulfites sera

27,93 mgr. + 7,54 mgr. = 35,47 mgr. d'iode ; divisons par 10 et nous avons le degré sulfhydrométrique :

$D° = \frac{35,47}{10} = 3,547 = 3°55$. Celui de MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain pour la source « d'Alun » est de 3°81 et nous voyons que les deux nombres sont assez voisins.

Faisons de même pour la source dite de *Soufre*.

Quantité d'iode correspondant à 0,00337 gr. d'hydrogène sulfuré (Willm) est égal à

$$\frac{0,00337}{0,13386} = 25,17 \text{ mg. d'I.}$$

Quantité d'iode correspondant à 0,00338 gr. de soufre d'hyposulfites est 7,54 mg. (comme pour la source d'Alun). Nous avons pour le degré sulfhydrométrique :

$\frac{25,17 + 7,54}{10} = 3,271 = 3°27$. Celui de M. d'Arsonval est 2°54. L'écart est plus grand que pour la source « d'Alun ». Donc à la rigueur on peut conclure que le degré sulfhydrométrique des deux recherches sont à peu près comparables. Mais le soufre dosé par sulfhydrométrie ne se répartit pas entre les différents composés du soufre de la même façon pour les deux auteurs.

Les expériences de Willm accusent en effet 0,0038 mgr. de soufre correspondant au hyposulfites par litre d'eau à analyser, tandis que les recherches plus récentes de MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain n'ont mis en évidence aucune trace de ces composés. Cependant on ne peut considérer la quantité certes faible d'hyposulfites trouvés par

Willm comme négligeable, pour le calcul du degré sulfhydrométrique.

Combien de cm^3 d'une solution d'iode centinormale correspondent à 0,0038 mgr. de soufre d'hyposulfite pour un litre d'eau ? L'équation de la réaction nous donne 7,54 mgr. d'iode, c'est-à-dire un volume (en cm^3) de la solution d'iode centinormale de :

$$\frac{0{,}00754}{0{,}00126} = 6 \text{ cm}^3 \text{ (environ)}$$

c'est une quantité dosable, quoique petite.

Nous avons de notre côté cherché le degré sulfhydrométrique des eaux minérales d'Aix-les-Bains. Nos expériences n'ont pas été faites sur place, mais à Paris. Néanmoins nos prélèvements ont été entourés de toutes les précautions nécessaires. Voici comment on opère : on plonge des bouteilles en verre foncé munies d'un bouchon de liège dans l'eau de la source. Quand elles sont immergées, on les débouche avec précaution, l'eau les remplit, l'air est expulsé. Quand elles sont pleines on les sort et les bouche soigneusement. On recouvre ensuite le bouchon d'une couche de paraffine.

Nous n'avons pas trouvé dans nos expériences d'autres composés du soufre que l'hydrogène sulfuré libre, sauf quelques traces d'hyposulfites correspondant à peu près à 2 cm^3 d'une solution d'iode centinormale pour un litre d'eau minérale à analyser.

Nous avons observé qu'au moment de déboucher la bouteille, l'eau qui était à ce moment claire et limpide s'est troublée sous l'influence de l'air et de la lumière mais redevient bientôt limpide. Ce n'est qu'alors que nous avons entrepris les analyses.

RECHERCHE DE L'ACIDE CARBONIQUE. — Elle se compose de trois déterminations :

a) Dosage de l'acide carbonique total, c'est-à-dire de CO^2 se trouvant sous forme de carbonates et à l'état libre (dissous dans l'eau et se dégageant spontanément) ;

b) Dosage de l'acide carbonique combiné, c'est-à-dire de CO^2 se trouvant sous forme de carbonates et de bicarbonates ;

c) Acide carbonique libre. On l'obtient par différence des poids d'acide carbonique total et combiné.

Le dosage de l'acide carbonique total peut se faire de deux façons, mais dans un cas comme dans l'autre le prélèvement et la précipitation de CO^2 doit se faire obligatoirement à la source même. A cet effet on introduit l'eau à analyser dans plusieurs flacons, à capacité connue, préalablement munis suivant la méthode de dosage, soit d'une solution concentrée de chlorure de baryum et d'ammoniaque, soit de quelques grammes de chaux (3 gr.) et chlorure de calcium (3 gr.). On termine les analyses au laboratoire.

La méthode habituelle de Willm et la suivante :

On précipite l'acide carbonique total à la source même au moyen de chlorure de baryum ammoniacal, suivant les réactions :

$CO^2 + 2\,NH^3 + H^2O = CO^3\,(NH^4)^2$ (CO^2 libre).

$CO^3\,(NH^4)\,2 + Ba\,Cl\,2 = CO^3\,Ba + 2\,NH^4\,Cl$ (CO^2 de bicarbonates).

$CO^3\,M^2 + Ba\,Cl\,2 = CO^3\,Ba + 2\,M\,Cl$ (CO^2 de carbonate).

M désigne un métal quelconque monovalent.

L'acide carbonique total est précipité à l'état de CO^3 Ba en même temps que les sulfates.

On filtre et lave le précipité avec de l'eau chaude. On dissout sur le filtre même le CO^3 Ba au moyen d'acide chlorhydrique dilué. Dans la solution filtrée on dose le baryum (il correspond à CO^2) à l'état de sulfates et on calcule CO^2 cherché.

Cette méthode a été dernièrement mise à l'épreuve par l'Institut d'Hydrologie et Climatologie et n'a pas été trouvée satisfaisante (*Ann. Inst. Hydr. et Clim.*, 1925, p. 176).

« Le précipité obtenu à la source contient non seulement du carbonate, mais encore du sulfate de baryum. D'autre part il renferme du carbonate de calcium et même une petite quantité de carbonate de magnésie, indépendamment de traces d'hydroxydes de fer et d'aluminium. Il est donc nécessaire de séparer ensuite et de doser le baryum, le calcium, et même le magnésium. Ces trois dosages inévitables pour la détermination d'un seul corps entraînent des erreurs qui s'accumulent et faussent d'autant le nombre final. Les résultats que cette méthode nous a donnés ont toujours été trop faibles. »

La méthode de Willm ne tient pas compte de ces observations et une partie de CO^2 correspondant aux Ca, Mg et Fe n'ayant pas son équivalent lors de la précipitation du Ba SO^4, le résultat final est plus faible.

La méthode qui a été adoptée par l'Institut d'Hydrologie et Climatologie est la suivante :

L'acide carbonique total est précipité à la source même au moyen de chaux éteinte pure additionnée de chlorure de calcium. On termine le dosage au Laboratoire. L'analyse consiste en principe à déplacer par l'acide chlorhydrique le gaz carbonique qui est ensuite recueilli dans un tube taré

contenant une lessive de potasse. Le montage de l'appareil est classique. Le gaz carbonique déplacé est entraîné par un passage à travers deux tubes contenant de la chaux sodée et du chlorure de calcium pour retenir le CO^2 et l'humidité atmosphérique.

Le mélange de CO^2 dégagé et de l'air purifié passe dans deux tubes contenant du chlorure de calcium pour retenir complètement l'eau entraînée, puis dans un tube rempli de pierre ponce imprégné de sulfate de cuivre pour retenir les traces d'acide sulfurique et chlorhydrique, ensuite dans le tube à potasse, puis dans un autre tube contenant de la chaux sodée (ces deux tubes sont pesés avant et après l'expérience) et enfin dans un tube avec du chlorure de calcium et de la chaux sodée pour empêcher l'arrivée de CO^2 et de l'humidité de l'air extérieur dans les tubes tarés.

N'ayant pu faire le prélèvement par nous-même à la source, nous n'avons pas fait ce dosage.

ACIDE CARBONIQUE COMBINÉ. — Le dosage est pareil à celui de l'acide carbonique total. La prise d'essai est une partie de l'extrait sec fixe à 180° auquel nous avons ajouté 200 cm^3 d'eau distillée et fraîchement bouillie. Nous avons monté le même appareil que précédemment, les carbonates ont été décomposés par l'acide chlorhydrique et le CO^2 dégagé a été comme précédemment absorbé par des tubes tarés contenant de la potasse,

ACIDE CARBONIQUE LIBRE. — Il a été trouvé par différence des déterminations des acides totaux et des acides combinés.

Les résultats sont donnés par le tableau n° 6.

T. 6. *Dosage de l'acide carbonique contenu dans les eaux minérales d'Aix-les-Bains*

En gr. par 1 litre d'eau	Willm		MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain		Netter	
	Source d'Alun	Source de Soufre	Source d'Alun	Source de Soufre	Source d'Alun	Source de Soufre
Acide carbonique total :						
En CO^3	0,1908	0,2159	0,265	0,323	—	—
En CO^2	0,1399	0,1583	0,195	0,237	—	—
Acide carbonique combiné :						
En CO^3	0,1098	0,1215	0,1901	0,163	0,1825	0,1606
En CO^2	0,0805	0,0891	0,1394	0,1195	0,1334	0,1174
Acide carbonique libre, en CO^2, dégagé par l'ébullition.....	0,0594	0,0988	—	—	—	—
Par calcul : Acide total moins l'acide combiné	0,0892	0,0692	0,056	0,118	—	—

OBSERVATIONS. — Nos chiffres de CO^2 total et combiné sont calculés suivant la composition des eaux d'Aix-les-Bains produite par Jacquot et Willm dans leur ouvrage : *Les eaux minérales de France.*

CO^2 total. — Nous avons pris comme base les chiffres donnés sous l'indication « bicarbonates primitivement dissous » et dont voici les valeurs :

	d'Alun	de Soufre
Bicarbonate de Ca	0,2337	0,2727
Bicarbonates Mg	0,0255	0,0160
Bicarbonates ferreux	0,0012	0,0014

Nous avons calculé la quantité du radical CO^3 dans chaque sel et ensuite fait l'addition. C'est ainsi que nous avons obtenu :

CO^3 en gr.	d'Alun	de Soufre
	0,1700	0,2020
	0,0200	0,0130
	0,0008	0,0009
	0,1908	0,2159

En comparaison avec les chiffres de l'acide carbonique total résultant des dosages de MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain ils paraissent plus faibles.

CO^2 combiné. — Nous avons pris comme base de calcul les chiffres donnés dans la même composition saline de Willm sous l'indication « carbonates ».

	d'Alun	de Soufre
Carbonate de Ca	0,1623	0,1894
Carbonate Mg	0,0176	0,0105
Carbonate ferreux	0,0008	0,0010

En calculant le radical CO^3 dans chaque sel nous avons obtenu après addition :

Sources d'Alun	Sources de Soufre
0,0974	0,1136
0,0120	0,0074
0,0004	0,0005
CO^3 .. 0,1098	CO^3.. 0,1215

Les valeurs de l'acide carbonique combiné sont également plus faibles que celles de d'Arsonval.

CO^2 libre. — Nous l'avons calculé par différence. Les chiffres sont plus faibles que ceux indiqués par Willm pour CO^2 dégagé par l'ébullition. Il y a accord avec les chiffres obtenus par MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain à la source « d'Alun » qui en contient moins que la source « de soufre ».

Dans le tableau qui suit nous avons rassemblé les résultats de tous les dosages ayant pour but l'identification de la source dans le sens que nous avons indiqué. La plupart de ces dosages ont été effectués à la source même. Pour ceux effectués au Laboratoire toutes les précautions concernant l'altérabilité des eaux d'Aix-les-Bains ont été prises en considération.

T. 7 *Tableau synoptique des résultats de l'analyse d'identification des eaux minérales d'Aix-les-Bains.*

	Willm		MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain				Netter			
	Sources		Source d'Alun		Source de Soufre		Source d'Alun		Source de soufre	
	d'Alun	de Soufre	Directe	Permanente	Directe	Permanente	Directe	Perm.	Directe	Perm.
Thermalité	44°6	43°5	46°	—	45°	—	—	—	—	—
Débit	—	—	28 lit./sec.	—	18 lit./sec.	—	—	—	—	—
Résistivité élect. à 18 (Ohms)										
Prélèv. au griffon :										
à la source	—	—	1.518 19	—	1.468 80	—	—	—	—	—
au laboratoire	—	—	1.453 58	2.349 06	1.421 43	1.924 23	—	—	—	—
Conductivité électr. à 18°										
Prélèv. au griffon :										
à la source	—	—	$6{,}58 \times 10^{-4}$		$6{,}85 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—
au laboratoire	—	—	$6{,}8 \times 10^{-4}$	$4{,}25 \times 10^{-4}$	$7{,}05 \times 10^{-4}$	$5{,}19 \times 10^{-4}$	—	—	—	—
Degré cryoscopique	—	—	− 0°015	−0°010	−0°015	− 0°010	—	—	—	—
pH	—	—	—	—	—	—	7,28	7,11	7,33	7,20
Extrait sec à 180° (en gr. par litre)	0,4537	0,4925	0,512	0,313	0.556	0,373	0,4986	—	0,5510	—
Sulfaté	—	—	0.562	0,319	0,604	0,383	0,5628	—	0.6012	—
Alcalinité en cm³ $\frac{N}{10}$	—	—	40	3	44	4	—	—	—	—
Degré hydrotimétrique (dureté)	—	—	26°	16°	27°	16°	—	—	—	—

Suite du tableau 7

	Willm		MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain				Netter			
	Sources		Source d'Alun		Source de soufre		Source d'Alun		Source de soufre	
	d'Alun	de Soufre	Directe	Permanente	Directe	Permanente	Directe	Perm.	Directe	Perm.
Degré sulfhydrométrique D°	—	—	3°81	—	2°54	—	4°12	—	3°90	—
Hydrogène sulfuré libre	0,00374	0,00337	0,0051	—	0,00337	—	0 0055	—	0,0052	—
1° soufre correspondant au D°	—	—	0,0048	—	0,0032	—	0.0052	—	0,0049	—
2° des hyposulfites	0.0038	0,0038	néant	—	néant	—	trace	—	trace	—
3° d'acide sulfhydrique libre	—	—	0,0048	—	0.0032	—	0,0052	—	0,0049	—
4° de l'acide sulfhydrique combiné (à l'état de sulfhydrates)	—	—	néant	—	néant	—	néant	—	néant	—
5° de monosulfures	—	—	—	—	—	—	néant	—	néant	—
6° libre ou à l'état de polysulfures	—	—	—	—	—	—	néant	—	néant	—
7° somme de 2°, 3°, 4°, 5°, 6°	—	—	0.0048	—	0.0032	—	0,0055	—	0,0052	—
8° soufre de sulfates	0,04376	0,05012	0.043	—	0.056	—	0.0425	—	0,0548	—
9° total (7° et 8°)	—	—	0,0478	—	0,0592	—	0,0477	—	0,0597	—
Acide carbonique CO^2 total	—	—	0,195	—	0,337	—	—	—	—	—
CO^2 combiné	—	—	0,139	—	0.119	—	0,1334	—	0,1174	—
libre	0,0892	0,0988	0,056	—	0,118	—	—	—	—	—

II. — ANALYSE CHIMIQUE COMPLÈTE DES EAUX MINÉRALES D'AIX-LES-BAINS.

Analyse des Cations : Leur recherche a eu lieu sur le produit de l'évaporation en milieu acide de 10 litres d'eau minérale de chaque source.

L'extrait obtenu a été chauffé à 110°, puis repris par l'acide chlorhydrique et l'eau. Une partie de l'extrait est insoluble ; elle comprend de la silice, du sulfate de calcium et des traces d'alumine ferrugineuse.

L'analyse des cations comprendra donc deux parties :

1° Examen du résidu insoluble dans H Cl.

2° Examen de la liqueur chlorhydrique.

1° Examen du résidu insoluble dans l'*Hcl.* — Nous avons dit que ce résidu contenait de la silice. On pourrait la doser facilement à l'état de fluosilicate en traitant le résidu par l'acide fluorhydrique et en évaluant à la balance sa perte de poids.

On préfère en général doser la silice à l'état de silicates. On traite le résidu par fusion dans un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse. On reprend la masse fondue par l'eau chaude et l'on filtre. Le silicate passe en solution ; sur le filtre demeurent le carbonate de chaux avec les impuretés : alumine, fer et un peu de silice.

La silice a été isolée et on la dose comme de coutume dans la solution de silicate.

On traite le résidu solide demeuré sur le filtre par l'acide chlorhydrique. On élimine de cette façon les traces de silice. La chaux, l'aluminium et le fer sont dans la solution.

On précipite de la solution l'alumine ferrugineuse par

l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium. On reprend le précipité par l'acide chlorhydrique et on reprécipite par le carbonate d'ammoniaque. Par pesée on a le poids d'alumine ferrugineuse.

Si l'on veut étudier ce précipité, on le calcine avec du bisulfate de potasse et de l'acide sulfurique. On le reprend ensuite par l'eau sulfurique. On réduit le fer par le zinc et on met en évidence la présence de traces de fer.

Revenons maintenant à la solution ammoniacale d'où nous avons précipité l'alumine ferrugineuse. On en précipite la chaux par une solution d'oxalate d'ammonium à à 10 % ; on la verse goutte à goutte d'abord, ensuite d'un seul coup. On laisse reposer deux heures, puis on lave le précipité à l'eau chaude légèrement ammoniacale, on calcine, on ajoute quelques gouttes d'eau, quelques gouttes de $SO^4 H^2$, on évapore, on calcine à nouveau et par pesée on a la chaux à l'état de $SO^4 Ca$. Nous avons donc dosé dans la partie insoluble dans l'acide chlorhydrique :

1° la silice,
2° l'aluminium et le fer (traces),
3° l'ion Ca sous forme $SO^4 Ca$.

2° Analyse de la solution chlorhydrique. — Elle contenait la majeure partie du calcium, toute la magnésie, tous les métaux alcalins et les traces de manganèse, d'aluminium et d'acide phosphorique.

On a négligé la présence de traces de manganèse, c'est-à-dire qu'on ne l'a pas séparé par le sulfhydrate d'ammonium. On a dosé :

1° *la chaux :* par l'ammoniaque en excès et ensuite par l'oxalate d'ammoniaque comme plus haut.

2° *magnésie :* Le filtrat après séparation de l'oxalate de chaux est calciné à sec pour détruire les sels ammoniacaux. Le résidu est repris par de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique, puis on introduit une solution à 5 % de phosphate de soude et un grand excès d'ammoniaque, on laisse reposer douze heures, on filtre et on lave avec de l'eau ammoniacale (à D = 0,96). On calcine et on obtient la magnésie à l'état de pyrophosphate. On porte à la balance.

3° Dosage de la potasse et de la soude. — Dans une portion de la solution chlorhydrique on élimine la chaux comme il a été dit plus haut, puis la magnésie. On précipite l'acide sulfurique par l'eau de baryte soigneusement préparée, on filtre. Dans le filtrat on ajoute un peu d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium. On évapore pour détruire les sels ammoniacaux. On reprend par l'eau et on filtre pour éliminer le carbonate, on évapore et on transforme en chlorure. Par évaporation à 110° on a le poids total des deux chlorures de sodium et de potassium.

DOSAGE DU POTASSIUM. — Par le chlorure platiné $Pt\text{-}Cl^4$. 2 H Cl. On ajoute un peu d'eau sur les chlorures précédents, puis du chlorure de platine. On évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. On ajoute 50 cm^3 d'alcool à 80° ; on laisse reposer, on filtre et on lave avec l'alcool à 80°. Le précipité est dissous sur le filtre même à l'eau chaude. Le filtrat est additionné d'acide chlorhydrique et de zinc chimiquement pur qui précipite le platine correspondant au potassium du chloroplatinate. Le platine est filtré, lavé et calciné, son poids multiplié par 0,482 donne la quantité correspondante en K^2O, d'où l'ion potassium.

Dosage de la soude : On l'a par différence. Au poids de chlorure total on enlève celui correspondant au K^2O trouvé. donne la quantité correspondante en K^2O, d'où l'ion sodium Na.

ANALYSE DES ANIONS. — *Recherche de l'azote nitrique et nitreux* (NO^3 et NO^2).

Cette recherche a été entreprise sur l'eau désulfurée par le carbonate de plomb, suivant le procédé indiqué plus haut. Si les eaux sulfureuses contiennent de l'hyposulfite (plus de 60 milligr. par litre) il y a lieu de le précipiter par le carbonate d'argent.

Azote nitrique : On fait la recherche sur 50 cm^3 de solution désulfurée, comme on vient de le dire. A partir de notre solution on tente de former une solution de picrate d'ammonium par action du phénol, de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque. On obtient une solution de picrate d'ammonium colorée en jaune. On compare la couleur à celle obtenue, si l'on fait subir le même traitement à une solution de nitrate de potasse. La composition se fait au calorimètre ordinaire, ou mieux au spectrophotomètre différentiel sans polarisation de M. d'Arsonval. Nous n'avions pas besoin de nous servir de cet appareil, car nous n'avons observé aucune coloration avec les eaux d'Aix-les-Bains. Signalons en passant que l'eau contenant le plus d'ion NO^3 est celle d'Ericeira en Portugal (686 mgr. litre).

Azote nitreux : La recherche se fait également sur l'eau désulfurée. L'acide nitreux provoque la diazotation d'une solution saturée d'acide sulfanilique et naphtylamine. On prend 50 cm^3 d'eau à essayer, on ajoute quelques gouttes de cette solution et 1 cm^3 d'acide acétique. Si l'ion NO^2 est

présent il y a d'abord diazotation de la naphtylamine et formation ensuite par couplage avec l'acide sulfanilique d'un colorant azoïque. On prend comme témoin de l'eau distillée. Le résultat de l'analyse est négatif avec les eaux minérales d'Aix-les-Bains.

Acide arsenique : L'on opère de la façon suivante. On prend 250 cm^3 d'eau minérale qu'on évapore en ajoutant 1 cm^3 d'acide azotique pour oxyder préalablement le soufre, après évaporation à sec on reprend par l'eau jusqu'à un volume de 10 cm^3. Dans un ballon approprié on réduit avec précaution l'acide arsenique en hydrogène arsénié. Celui-ci produit sur le papier sensibilisé au bromure mercurique des colorations allant du jaune clair au rouge. La recherche effectuée sur les eaux minérales d'Aix-les-Bains a donné des résultats négatifs.

Acide carbonique : L'ion CO^3 a été dosé comme nous l'avons indiqué dans la partie d'identification des eaux minérales. On a pris un certain poids d'extrait sec que l'on a traité par l'acide chlorhydrique. Le gaz carbonique est ensuite absorbé par la potasse.

Acide sulfurique : Comme nous l'avons indiqué dans l'analyse d'identification des eaux, on peut l'obtenir par différence entre le soufre total et le soufre des combinaisons sulfurées (dans notre cas celui de H^2 S libre).

Comme nous avons constaté la présence de traces d'hyposulfites, nous avons vérifié ce résultat. Nous avons opéré deux prises d'eau minérale de 100 cm^3 chacune. Nous les avons fait bouillir toutes deux avec un peu de HCl jusqu'à disparition totale de H^2 S. Ensuite dans l'un nous avons précipité l'acide sulfurique par le chlorure de baryum,

dans l'autre nous avons d'abord éliminé les traces d'hyposulfites par le carbonate d'argent et seulement ensuite précipité l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Les deux dosages ont donné les mêmes résultats. L'influence des traces d'hyposulfites était donc nulle.

Acide silicique : Le dosage a été fait avec celui des cations.

Acide phosphorique : La recherche a été faite sur une prise de 3 litres et sur la solution chlorhydrique obtenue, lors du traitement du résidu sec par HCl. Ces deux solutions essayées avec le molybdate d'ammoniaque d'abord et avec la mixture magnésienne ensuite n'ont accusé que des traces indosables d'acide phosphorique (Touplain : *Analyse générale des eaux*, p. 117).

Acide chlorhydrique : On dose l'acide chlorhydrique volumétriquement par l'azotate d'argent en présence de chromate de potassium comme indicateur. Nous avons fait trois dosages avec une solution de nitrate d'argent à $\frac{N}{10}$.

Premier dosage avec un excès de nitrate ; second dosage avec peu de nitrate ; troisième dosage doit alors donner un chiffre compris entre les deux premiers.

Si les deux premiers chiffres sont rapprochés, le troisième est très exact.

Vu le caractère sulfureux des eaux d'Aix-les-Bains, nous avons opéré sur deux prises d'essai comme pour la recherche de l'acide sulfurique.

De la première prise on a chassé tout H^2S libre par ébullition avec de l'acide nitrique. L'autre prise a été traitée par une solution de persulfate de soude à 10 % comme traitement supplémentaire pour éliminer les hyposulfites par oxydation.

Les essais effectués sur les deux prises ont donné des résultats concordants.

Recherche des iodures : L'essai a été fait d'après la méthode colorimétrique exposée par Touplain (*Analyse générale des eaux*, p. 138) sans séparation du brome. L'iode est déplacé par une solution de nitrite de soude. Il est dissous dans le chloroforme auquel il communique sa coloration. La teinte obtenue est comparée à toute une gamme préparée d'avance.

L'essai fait sur 100 cm^3 d'eau minérale de chaque source d'Aix-les-Bains après neutralisation exacte préalable par $SO^4 H^2$ a donné un résultat négatif.

Recherche des bromures : Méthode Denigès-Chelle. La méthode est basée sur la formation d'un dérivé bromé de la rosaniline par action du brome sur une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfurique.

Nous avons fait l'essai sur l'eau minérale naturelle. Nous avons évaporé 100 cm^3 d'eau à quoi l'on a ajouté 0,5 gr. de magnésie légère. Le résidu d'évaporation est calciné au rouge sombre repris par 100 cm^3 d'eau, neutralisé avec $SO^4 H^2$ et filtré. On fait l'essai sur 10 cm^3 d'eau auxquels on ajoute quelques gouttes de HCl pur, autant de gouttes d'une solution de chromate de potassium et 2 cm^3 d'acide sulfurique. On mélange et laisse refroidir. On ajoute après 1 cm^3 de réactif fuchsiné (10 cm^3 de fuchsine au millième + 100 cm^3 de $SO^4 H^2$ au 20e) et 2 cm^3 de chloroforme ; on agite, le chloroforme se colore en rose en la présence de brome. On compare la coloration obtenue à celle que donne une solution connue de brome. Le procédé est sensible à 0,005 mgr. de brome. Nos essais ont été négatifs.

MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain n'ont décelé par les méthodes colorimétriques ni brome ni iode dans les eaux minérales d'Aix-les-Bains. Voici leurs conclusions à ce sujet.

« De même que dans les eaux d'Aix-les-Bains, la barégine ne renferme point d'iode en quantité dosable, mais nous avons pu y déceler à peu près 3/100 de mg. de brome. »

Les résultats de ces dosages sont représentés dans le tableau 9.

Nous avons porté parallèlement les résultats des recherches de Willm (Jacquot et Willm : *Les eaux minérales de France*), de MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain (*Annales des Falsifications*, 1923) et de nous.

Les résultats de Willm donnés dans le tableau 9 sont calculés d'après le tableau 8 où il a donné la « composition saline » des eaux minérales d'Aix-les-Bains.

T. 8. *Composition saline des eaux d'Aix-les-Bains*

D'après les analyses de Willm (Jacquot et Willm : *Les eaux minérales de France*).

En gr. par 1 litre	Source d'Alun	de Soufre Source
Hydrogène sulfuré.	0,00374	0,00337
Soufre des hyposulfites.	0,0038	0,0038
Acide carbonique dégagé par l'ébullition.	0,0882	0,0988
Azote.	12,5 cm³	13 cm³
Carbonate de calcium.	0,1623	0,1894
Carbonate de magnésium.	0,0176	0,0105
Carbonate ferreux.	0,0008	0,0010
Silice.	0,0540	0,0479
Alumine.	0,0001	0,0024
Phosphate de calcium.	Traces	0,0066
Sulfate de calcium.	0,0781	0,0864

Suite du tableau 8

En gr. par 1 litre	Source d'Alun	Source de Soufre
Sulfate de magnésium.	0,0493	0,0835
Sulfate de sodium.	0,0545	0,0337
Chlorure de sodium.	0,0274	0,0300
Sels de lithium et de potassium.	Traces	Traces
Sels de strontium.	Douteux	Douteux
Iodures.	Traces	Traces
Poids du résidu sec.	0,4441	0,4914
Bicarbonates primitivement dissous :	0,4537	0,4925
Bicarbonates de calcium.	0,2337	0,2727
Bicarbonates de magnésium.	0,0255	0,0160
Bicarbonates ferreux.	0,0012	0,0014

	Willm				MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain				Netter			
	Source d'Alun		Source de Soufre		Source d'Alun		Source de Soufre		Source d'Alun		Source de Soufre	
	en gr. par litre	0/0 d'extr. sec	en gr. par litre	0/0 d'extr. sec	en gr. par litre	0/0 d'extr. sec	en gr. par litre	0/0 d'extr. sec	en gr. par litre	0/0 d'extr. sec	en gr. par litre	0/0 d'extr. sec
Extrait fixe à 180°		100			0.5120	100	0 5560	100	0,4986	100	0,5510	
Eléments électriques positifs												
Fer ions Fe	0,00038	—	0,00048	—	traces	—	traces	—	traces	—	traces	—
Aluminium — AL	0,00058	—	0,00127	—	0,0014	0,27	0,0018	0,32	0,0016	0,32	0,0022	0,40
Manganèse — Mn	—		—		traces	—	traces	—	traces	—	traces	—
Calcium — Ca	0,09791	—	0,10375		0.0924	18,04	0,1112	20.0	0,0917	18,40	0.1087	19,70
Magnésium — Mg	0,01497		0,01985	—	0,020	3,90	0.0222	3,99	0,0191	3,84	0,0210	3,81
Potassium — K	traces		traces		0.0028	0,54	0,0020	0,36	0.0029	0,59	0.0023	0,42
Sodium — Na	0,02843		0,02271		0,025	4,88	0.9282	5.07	0 0248	4,98	0,0299	5,42
Lithium — Li	traces		traces									
					0,1416	27,63	0,1654	29,64	0.1401	28.13	0,1641	29,75
Eléments électriques négatifs												
Chlore ions Cl	0,01663		0,0182		0,0199	3,88	0.0248	4,46	0,0194	3,90	0,0249	4,52
Brome — Br	—		—		néant	—	néant	—	néant	—	néant	—
Iode — I	traces		traces		—	—	—	—	néant	—	néant	—
Acide silicique — SiO^3	0,0683		0,0606		0,0249	4,86	0,0333	5,99	0,0239	4,80	0,0320	5,81
— sulfurique — SO^4	0,13129		0,15038		0,130	25,39	0.1677	30,0	0,1277	25,61	0,1644	29,80
— phosphorique — PO^4H	traces		0,0046		traces	—	traces	—	traces	—	traces	—
— carbque fixe — CO^3	0,1098		0,1215		0,1901	37,10	0,163	29,3	0,1825	36,60	0,1606	29,10
— Arsénique — AsO^4	—		—		néant		néant	—	néant	—	néant	—
Azote nitrique — NO^3	—		—		—		—	—	néant	—	néant	—
Azote nitreux — NO^2	—		—		—		—	—	néant	—	néant	—
					0,3649	71,23	0 3888	69 75	0,3535	70.91	0,3819	69.23
Total des ions électro-positifs					0,1416	27,63	1,1654	29.74	0,1405	28,13	0,1641	29,75
Total des ions électro-négatifs					0,3649	71,23	0,3888	69 75	0.3535	70.91	0,3819	69,23
Total					0,5065	98,86	0,5542	99,49	0,4940	99,04	0,5460	98,98

CONTROLE DES ANALYSES. — L'analyse complète dont les résultats sont donnés dans le tableau 9, est composée de dosages séparés. Chaque cation et chaque anion a un dosage pour lui seul et nous obtenons ainsi une connaissance plus ou moins exacte des proportions dans lesquelles les divers éléments sont contenus dans l'eau minérale.

A l'époque de Willm, c'est-à-dire avant l'introduction de la théorie des dissociations d'Arrhénius, on présentait les résultats de ces multiples dosages sous forme des groupements salins en unissant en général les métaux les plus électropositifs aux acides les plus électronégatifs. De là un moyen de contrôle : un exédent d'acide ou de métaux indiquerait forcément que l'un ou l'autre au moins des résultats est entaché d'erreurs.

Mais ce groupement des éléments est évidemment hypothétique ; dans toutes les eaux minérales les sels dissous sont suivant leur matérialisation (conductivité électrique) plus ou moins dissociés et il intervient des phénomènes d'ionisation et d'équilibre.

Les groupements salins, tout en étant ainsi arbitraires pour les sels dissous dans l'eau, peuvent être admis à représenter approximativement la composition des sels extraits de l'eau.

En partant de ce point de vue, nous calculons à titre de contrôle en milli-équivalents (poids de chaque ion en gr., résultat du dosage, divisé par un millième de son poids ioniqué) la somme des ions électro-positifs et la somme des ions électronégatifs. Ces deux sommes doivent être en principe égales ; plus elles sont éloignées d'autant moins exacte est l'analyse définitive.

Voici les résultats de ce contrôle :

Source dite « d'Alun »

Cations	Poids en gr.	Milliéquivalents
Al	0,0016	$\frac{0,0016}{0,027} = 0,0592$
Ca	0,0917	$\frac{0,0917}{0,040} = 2,2925$
Mg	0,0191	$\frac{0,0191}{0,0243} = 0,7860$
K	0,0029	$\frac{0,0029}{0,0391} = 0,0741$
Na	0,0248	$\frac{0,0248}{0,023} = 1,0782$
Total sur les ions électropositifs.....		4,2900

Source dite « de Soufre »

Cations	Poids en gr.	Milliéquivalents
Al	0,0022	$\frac{0,0022}{0,027} = 0,0815$
Ca	0,1087	$\frac{0,1087}{0,040} = 2,7175$
Mg	0,0210	$\frac{0,0210}{0,0243} = 0,8642$
K	0,0023	$\frac{0,0023}{0,0391} = 0,0588$
Na	0,0299	$\frac{0,0299}{0,023} = 1,300$
Total sur les ions électropositifs.....		5,0220

Source dite « d'Alun »

Anions	Poids en gr.	Milliéquivalents
Cl	0,0194	$\frac{0,0194}{0,0354} = 0,5480$

SiO_3	0,0239	$\frac{0,0239}{0,076} = 0,3144$
SO^4	0,1277	$\frac{0,1277}{0,096} = 1,3302$
CO^3	0,1825	$\frac{0,1825}{0,060} = 3,0416$
Total sur les ions électronégatifs.....		4,2342

Source dite « de Soufre »

Anions	Poids en gr.	Milliéquivalents
Cl	0,0249	$\frac{0,0249}{0,0354} = 0,7033$
SO^3	0,0320	$\frac{0,0320}{0,076} = 0,4210$
SO^4	0,1644	$\frac{0,1644}{0,096} = 1,7125$
CO^3	0,1606	$\frac{0,1606}{0,060} = 2,6766$
Total sur les ions électronégatifs.....		5,5134

Nous voyons donc que pour la source d'Alun le contrôle est plus satisfaisant (4,2900 et 4,2342) que pour la source de Soufre (5,0220 et 5,5134).

INTERPRÉTATION DES ANALYSES. — On dit d'une source d'eau minérale qu'elle dégénère, si la constitution chimique subit des modifications profondes avec le temps. Les eaux d'Aix-les-Bains se chargent de sulfures dans une opération de réduction. Elles peuvent ensuite s'oxyder à l'air et donner des hyposulfites ou des corps plus oxydés encore. C'est là leur dégénéressence possible.

Les travaux de MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain montrent que le degré sulfhydrométrique des eaux

d'Aix-les-Bains n'a pas diminué depuis l'époque de Willm et par là établissent clairement qu'il ne faut pas considérer ces eaux comme dégénérées. Par contre l'étude des eaux de Marlioz, qui appartiennent au même bassin hydrominéral que celles d'Aix-les-Bains, a montré que leur degré sulfhydrométrique est en décroissance. Cette étude a aussi été faite par MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain et leurs conclusions à cet égard sont fort nettes. Voici ce qu'ils disent en comparant leurs analyses avec celles de Willm présentées chez nous dans le tableau 8. Ils disent : « Les deux derniers tableaux nous démontrent que les eaux des sources d'Aix-les-Bains n'ont pas sensiblement varié depuis 45 ans. Le sulfate de chaux qui constitue l'élément dominant de ces eaux indique une différence de 5 mgr. (à peine) par litre ; les écarts constatés pour le magnésium et le sodium sont proportionnellement du même ordre ». Nous avons déjà donné plus haut leurs observations au sujet du degré sulfhydrométrique. En conclusion ces auteurs disent : « Les eaux d'Aix-les-Bains rentrent dans la catégorie des eaux sulfurées calciques à faible degré sulfhydrométrique ; nous ne pouvons pas appliquer la qualité dégénérée qu'on leur donne habituellement ».

Les chiffres que nous présentons se rapprochent beaucoup de ceux donnés par MM. d'Arsonval, Bordas et Touplain. Il faut convenir que les travaux de ces savants ont servi de modèle au nôtre et que nous nous sommes conformés à leur méthode autant qu'il nous a été possible de le faire. Nous nous sommes aussi rapportés à l'excellent ouvrage de M. Touplain (*Analyse générale des eaux*) et nous avons trouvé tout ce qu'il faut savoir pour le genre de travail que nous avons entrepris.

III. — DONNÉES ANALYTIQUES SUPPLÉMENTAIRES

Dosage du manganèse : Le dosage du manganèse dans les eaux minérales d'Aix-les-Bains figure dans l'étude systématique de la distribution du manganèse dans les eaux minérales françaises effectuée ces dernières années par Jadin et Astruc (Astruc : *Ann. Inst. Hydr. et Clim.*, p. 3, 1924).

Ces auteurs ont opéré sur l'extrait sulfaté de 3 litres environ d'eau qui traité par l'eau additionnée de NO^3H formait une solution contenant le manganèse. Le dosage se fait colorimétriquement d'après Marshal et Gabriel Bertrand.

Leur mode d'opération est le suivant : on évapore trois litres environ d'eau à analyser ; le résidu d'évaporation est traité par SO^4H^2 dilué, évaporé à son tour et chauffé assez fortement au bain de sable pour chasser tout le HCl des chlorures minéralisants. Le résidu sulfaté obtenu est traité par NO^3H et celà plusieurs fois pour bien dissoudre tous les sels de manganèse. On filtre, tout le manganèse est dans le filtrat.

La méthode colorimétrique de Marshal et Bertrand est basée sur l'oxydation du manganèse par le persulfate de potasse en présence de nitrate d'argent.

$$2\,Mn(NO^3)^2 + 5\,K^2S^2O^8 + 8\,H^2O = 2\,MnO^4H + 10\,KHSO^4 + 4\,NO^3H.$$

Pratiquement on ajoute 0 gr. 25 environ de persulfate pulvérisé et quelques gouttes de solution NO^3Ag. On chauffe doucement et au bout de quelques moments seulement apparaît la coloration rose caractéristique de l'acide permanganique. On porte à l'ébullition pour décomposer

l'excès de persulfate. La coloration est alors très nette et d'autant plus foncée que la teneur en manganèse est plus forte.

Une opération analogue est pratiquée avec une solution titrée de Mn SO^4 contenant suivant le cas un milligramme, un dixième, centième et même millième de milligramme de manganèse par litre d'eau.

La comparaison de coloration entre les deux tubes, contenant la solution à analyser et la solution étalon est facilement réalisée et permet d'apprécier la teneur de l'eau en manganèse.

L'examen a porté sur 193 sources appartenant à 65 stations. Voici les résultats pour les eaux d'Aix-les-Bains.

Source « d'Alun », 0,001 milligramme par litre d'eau.

Source « de Soufre », 0,001 milligramme par litre d'eau.

Ce sont des traces et ceci confirme les analyses précédentes. Les autres eaux examinées contiennent du manganèse dans les proportions variant de 0,001 mgr. à 3 mgr. par litre, la teneur moyenne est de 0,2-0,3 mgr. par litre.

Les eaux les plus pauvres en manganèse sont les eaux sulfurées. Les plus riches sont bi-carbonatées sodiques.

Dosage de l'arsenic : Dans les recherches précédentes nous avons constaté l'absence de l'arsenic dans les eaux minérales d'Aix-les-Bains ; l'étude systématique de la distribution de l'arsenic dans les eaux minérales françaises entreprises par M. Delepine et Léonardon confirme ces résultats (*Ann. Inst. d'Hydr, et Clim.*, 1925, p. 1).

Leur méthode permet d'opérer sur une quantité d'eau très réduite 5 à 50 cm^3 et est d'exécution simple et rapide. En principe, cette méthode consiste à faire agir l'hydrogène

arsenié sur un papier imprégné de chlorure mercurique. La longueur et l'intensité de la tache colorée produite après virage et fixage indélébile au moyen d'iodure de potassium permettent d'estimer par comparaison avec une échelle de types la quantité d'arsenic contenue dans l'eau. On peut apprécier moins de 0,001.

Les deux auteurs ont étudié une centaine de sources minérales. Les eaux les plus riches en arsenic sont celles du Plateau Central avec la Bourboule en premier lieu. La source de Croisat se place au premier rang avec 6 mgr. d'arsenic par un litre d'eau distançant de beaucoup les autres qui contiennent toutes moins de 1 mgr. par litre. Dans les autres régions minérales la teneur est encore plus faible, mais en général l'arsenic est l'un des éléments les plus fréquents, sur 90 sources étudiées par ces auteurs 14 seulement ne contiennent pas d'arsenic. Les eaux d'Aix-les-Bains ne figurent pas malheureusement sur la liste des sources étudiées par ces auteurs.

Dosage du fluor : L'étude systématique du fluor dans les eaux minérales françaises a été effectuée par MM. Gautier et F. Claussmann, auteur de la méthode du dosage portant leur nom. (*Comptes rendus des Sc.*, t. 158, 1914, p. 1.631).

La méthode Gautier et Claussmann a remplacé la méthode de Chales (1907) qui consistait à comparer à une gamme de gravures sur verres obtenues avec chacune avec un poids connu du HF à celle qui provenait de l'action d'acide sulfurique sur le précipité barytique formé dans les eaux minérales additionnées d'acétate de potasse puis très légèrement acidifiées. Cette méthode d'après ces auteurs n'est ni fidèle, ni générale.

La méthode Gautier et Claussmann consiste à entraîner

le fluor se trouvant en dissolution dans un précipité peu volumineux de sulfate de baryum ou de calcium (ce dernier dans le cas des eaux à la fois sulfatées et calciques ; les eaux d'Aix-les-Bains rentrent dans cette catégorie). On dégage ensuite le fluor par l'action de $SO^4 H^2$ sur le résidu barytique sous forme des acides fluorhydriques et fluosiliciques qui sont dans le même appareil (en or ou en platine) absorbés par de la potasse. On a le fluorure et le fluosilicate de potasse. On les redissout dans l'eau et, après séparation de la silice, on ajoute quelques cm^3 d'une solution normale de $SO^4 Na^2$; en précipitant ce sulfate avec le nitrate de baryum on a le précipité barytique contenant tout le fluor. On dégage à nouveau le fluor par l'action de $SO^4 H^2$ sur le précipité, sous forme de FH (en creuset or ou platine) qu'on fait immédiatement agir sur le plomb contenu dans une poudre de cristal se trouvant dans le même creuset. On a tout le fluor sous forme de fluorure de plomb.

On redissout le fluorure de plomb au moyen d'une solution concentrée de chlorate de potasse et de cette solution additionnée d'une solution de gélatine à 1 % on précipite le plomb par un coûrant de $H^2 S$ sous forme de sulfure de plomb colloïdal.

Le sulfure de plomb est dosé colorimétriquement par comparaison à une gamme d'échantillons de sulfure de plomb obtenue avec du nitrate de plomb d'un titre connu que l'on précipite par l'hydrogène sulfuré en milieu gélatineux comme précédemment (Touplain : *Analyse générale des eaux*, p. 144).

Cette méthode permet de trouver et de doser les moindres traces de ces éléments.

Les auteurs l'ont appliquée à l'étude d'une quarantaine

de sources minérales françaises et sont arrivés aux conclusions suivantes :

Les sources les plus riches en fluor sont les sources bicarbonatées, sodiques, puis les sulfatées calciques.

Dans les eaux de même origine thermale la quantité de fluor sans être proportionnelle à l'alcalinité varie généralement comme elle.

Les eaux sulfureuses ou sulfhydriques sont celles qui donnent la plus grande proportion de fluor par rapport à leur résidu salin.

La source la plus riche en fluor serait la source « Hôpital » de Vichy (6,32 mgr. par litre) et l'eau d'Evian (6 mgr. par litre).

Dans les eaux d'Aix-les-Bains les auteurs ont seulement dosé le fluor dans la source d'Alun et ont trouvé :

Source d'Alun : Fluor 1,22 mgr. par litre d'eau.

IV. — ANALYSE SPECTRALE DES EAUX MINÉRALES.

Spectres de flammes et d'étincelles. — L'observation des raies du spectre de la lumière émise par la vapeur de tel ou tel élément introduit dans la flamme Bunsen peut se faire directement en flamme de bec Bunsen suivant les techniques connues (Urbain : *Spectro-Chimie*) ou en flamme réductrice au moyen d'un dispositif spécial.

Le spectre d'étincelles est plus riche en raies et d'application beaucoup plus étendue que le spectre de flammes et permet d'utiliser, soit une solution, soit une substance solide (fusible ou non). L'étude se fait en observation visuelle (spectre visible) ou par la photographie (spectre ultra-violet).

L'étude du spectre de flammes permet de caractériser dans les eaux minérales les métaux alcalins et surtout Rb, Cs, Li et les alcalins terreux Sr, Ba, Mg, B (surtout les deux premiers).

L'étude des raies ultimes dans le spectre d'étincelles permet dans certains cas des déterminations quantitatives d'une très haute sensibilité.

Spectre d'arc : La production des spectres entre électrodes de charbon ou de métaux (cuivre) est expérimentalement moins compliquée que celui des spectres d'étincelles.

Les électrodes doivent être métalliques parce que les larges bandes d'émission du charbon couvrent pratiquement toute la partie visible du spectre. L'observation du spectre visible permet l'identification de Mg, Zn et Pb, mais avec le spectrographe on peut reconnaître la plupart des autres métaux ainsi que les metalloïdes dont le spectre visible ne contient aucune raie sensible.

Cette dernière méthode, c'est-à-dire l'observation du spectre d'arc avec photographie, a été appliquée par Bardet à l'étude de 48 sources minérales. (Bardet : *Recherches spectrographiques et analytiques des eaux minérales françaises*). Malheureusement les eaux d'Aix-les-Bains ne font pas l'objet de cette étude.

Tous les éléments ne présentent pas à l'analyse spectrale la même sensibilité : certains, comme l'argent, le sodium, le germanium (Ag. Na, Ge) se révèlent par les traces infinitésimales, d'autres comme l'arsénic, le chrome (As, Cr) sont moins sensibles. D'autres enfin particulièrement les métalloïdes : brome, iode, phosphore (Br, I. P) le sont peu.

Il est bien difficile de chiffrer cette sensibilité. D'une manière générale plus un spectre est riche en raies, moins il est sensible.

Dans les recherches spectrographiques on aura intérêt à concentrer autant que possible les corps cherchés. Particulièrement dans les applications à l'hydrologie il sera nécessaire d'éliminer du produit à étudier les masses de sels alcalins ou alcalinoterreux qui forment la minéralisation principale des eaux en utilisant pour la séparation les méthodes de la chimie analytique.

M. Bardet s'est donné comme but principal de déceler les métaux lourds : les groupes analytiques précipitables par l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium. Il arrive aux conclusions suivantes :

« La plupart des eaux minérales renferme une grande quantité d'éléments que l'analyse chimique avait seulement permis de soupçonner et qui forment à côté de la minéralisation principale de l'eau une véritable minéralisation secondaire ».

Parmi les corps les plus fréquemment rencontrés citons d'abord le plomb, l'étain et l'argent (Pb, Sn, Ag).

Viennent ensuite :

l'arsenic, le germanium, le molybdène.

En ce qui concerne l'arsenic il est intéressant d'observer qu'il est présent dans toutes les eaux alcalines ou chlorurées et très rare dans les eaux sulfurées. Sur 17 sources de ce genre étudiées par Bardet l'arsenic a été trouvé seulement dans deux ou trois (Barège et Eaux-Bonnes). Cette observation est en accord complet avec les analyses des eaux d'Aix-les-Bains faisant l'objet de ce travail et avec les recherches de l'arsenic dans les eaux minérales de France entreprises par Delepine et Léonardon. (*Ann. Inst. Hydr. et Clim.*, 1925, p. 1).

Le gallium et le cuivre (Ga, Cu) sont encore fréquemment reconnus.

Moins connus sont : le zinc, le bismuth, titane et glucinium (Zn, Bi, Ti, Gl).

Semblent relativement rares : L'antimoine, le cobalt, le chrome, le nickel, le tungstène, le vanadium, le mercure, l'or et le thallium. Enfin l'indium (In) dont la sensibilité spectrale est très grande n'a jamais été trouvé par Bardet au cours de ses recherches sur les eaux françaises.

Le plomb, l'étain et l'argent apparaissent comme des éléments constitutifs communs à la quasi-totalité des eaux minérales.

Il est curieux de constater que les métaux que l'on croyait rares et très localisés comme le germanium, le molybdène, le gallium jouissent de la même propriété. Ces derniers éléments et le cuivre sont toujours présents dans les eaux d'origine profonde qui naissent des terrasses cristallines et volcaniques. On peut se demander le pourquoi de l'absence de manganèse sur la liste des éléments lourds décélés par Bardet.

Les recherches de Jadin et Astruc sur la teneur de manganèse dans les eaux minérales françaises (*Ann. Ins. Hydr. et Clim.*, 1924, p. 3) font ressortir la présence de manganèse dans toutes les eaux minérales.

V. — RADIOACTIVITÉ.

L'analyse spectrale des eaux, comme nous l'avons vu, est une méthode très importante, une méthode de choix pour la détermination de la minéralisation secondaire formée de ces traces d'élément, ces infiniments petits chimiques qui règlent peut-être d'une façon importante l'action thérapeutique des eaux.

A côté de ces infiniments petits chimiques faisant l'objet de recherches spectrographiques, les eaux minérales sont « peuplées » d'autres infiniments petits chimiques du second ordre (Lepage : Les récents progrès de la chimie et de la physico-chimie des eaux minérales (*Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, 1925, p. 43 et 126) pour ainsi dire et qui sont les radio-éléments des eaux minérales. C'est leur présence dans les eaux minérales qui les rend radioactives et plus il y en a, plus la radioactivité est forte.

Par suite de leur propriété principale de se transformer spontanément (désintégration) en passant des éléments à poids atomique élevé aux éléments à poids atomique inférieur et non inversement, il résulte que la présence d'un radio-élément dans une eau minérale indique celui de tous ceux qui en dérivent par transformations successives, mais non celle des éléments qui le précèdent dans la série radioactive.

Comme pour les éléments ordinaires, la présence des radio-éléments dans les eaux dépend de la distribution de ceux-ci dans le sous-sol et de leurs propriétés chimiques.

D'une manière générale, les sous-sols contiennent tous les éléments radioactifs, mais dans les eaux minérales passent seulement ceux qui sont solubles dans l'eau. C'est surtout l'émanation du radium, le radon, gaz chimiquement inerte, très soluble dans l'eau et très radioactif, possédant une vitesse de transformation très élevée, qui est présent dans les eaux minérales ; il est beaucoup plus rare d'y trouver un gaz également inerte, très soluble dans l'eau et encore plus radioactif : le Thoron, émanation du thorium. Les autres radio-éléments existant probablement sous forme très peu soluble dans l'eau, restent dans les roches et ne passent pas dans les eaux.

On distingue deux formes de la radioactivité : la temporaire et la permanente.

Radioactivité temporaire. Pratiquement la radioactivité des eaux minérales est due uniquement à la présence de l'émanation du radium qui forme la radioactivité *temporaire ;* le radon étant un gaz, il en résulte la nécessité de déterminer la radioactivité dans les gaz spontanés et dans les eaux étant donné que ce gaz est très soluble dans l'eau. La quantité de radon est notablement supérieure dans les gaz que dans les eaux.

Radioactivité permanente. Le radon est accompagné de traces de radium. Ces traces de radium forment la radioactivité permanente. Le radium se trouvant sous forme de corps solides, peu solubles, il résulte qu'on trouvera plus de radium (et parfois de thorium) dans les dépôts et sédiments des sources que dans les eaux mêmes.

La détermination des radio-éléments est basée sur la propriété fondamentale de leur rayonnements de rendre les gaz conducteurs de l'électricité, c'est-à-dire de les ioniser. La détermination des radio-éléments se réduit donc à la mesure du courant d'ionisation à l'électroscope ou à l'électromètre ce qui permet de caractériser et de doser des traces infinitésimales de ces corps.

Le dosage du radon dans les eaux se fait par son isolement de l'eau d'abord, soit par ébullition, soit par agitation avec de l'air et par la mesure de l'ionisation ensuite.

L'étude de la radioactivité, très poussée maintenant, apporte une documentation très importante non seulement quant à cette propriété elle-même, mais aussi quant à l'origine et aux variations des eaux.

Avant de passer à la détermination de la radioactivité des eaux d'Aix-les-Bains notons la définition de l'unité des mesures radioactivité « curie ».

Le curie est l'unité internationale de quantité d'émanation du radium (radon), définie par le Congrès de Radiologie de Bruxelles (1910). C'est la quantité d'émanation en équilibre avec 1 gr. de radium. Son volume est à 0° et 760 m/m de pression de 0,6 millimètre cube. Le millimicrocurie est le milliardième de curie (10^{-9}).

Sur la radioactivité des eaux d'Aix-les-Bains nous possédons trois déterminations :

1° de M. et M^{me} Laborde (1909) dont les résultats sont publiés par Lepape. (*Ann. Inst. d'Hydr. et Clim.*, 1924, p. 53).

2° du Docteur L. Bertier (1910) : Recherches sur la radioactivité des eaux d'Aix-les-Bains. *Communication au II° Congrès de physiothérapie à Paris*, 1910.

3° de M. Castagné (Laboratoire d'hydrologie de la Faculté de médecine de Montpellier, 1923).

La radioactivité des eaux d'Aix-les-Bains a été reconnue pour la première fois par G. A. Blanc (*Phil. Magazine*, 1905), mais encore avant en 1896 le Docteur Guyenot avait déjà publié un travail sur l'électricité des eaux d'Aix-les-Bains.

La mesure de radioactivité comprend d'après ce qui est dit plus haut deux déterminations : gaz et eau. Nous donnons ici surtout les résultats concernant la radioactivité de l'eau. La première analyse des eaux minérales d'Aix-les-Bains a été faite par Curie et Laborde dans leur Laboratoire de Paris.

Sur place même les premières mesures de radioactivité

furent effectuées par M. et M^me^ Laborde en 1909. (Recherche sur la radioactivité des eaux d'Aix-les-Bains). L'eau « d'Alun » a été prise au griffon de l'établissement ; l'eau « de Soufre » dans l'établissement thermal. (*Gazette des eaux*, 1910).

M. et M^me^ Laborde s'étaient servis pour leurs mesures du procédé dit par *agitation*.

Le Docteur Berthier a effectué ces mesures par un autre procédé dit de l'ébullition, et avec un appareil de mesure système Curie (Modèle Cheneveau et Laborde) composé d'un cylindre métallique de 3 litres de capacité pour recueillir le gaz à examiner. Sur ce cylindre est vissé un électroscope à feuille d'aluminium, muni d'une électrode centrale, isolée par une tige d'ambroïde et plongeant à vide jusqu'au fond du cylindre.

L'eau destinée à fournir les gaz est recueillie dans un récipient de cuivre sur lequel est vissé un autre cylindre également de cuivre dans lequel circule autour de quatre tubes un courant d'eau froide. Ce réfrigérent est très puissant. De la partie supérieure du cylindre part un tube en caoutchouc qui aboutit à un flacon à deux tubulures destiné à arrêter les quelques gouttes d'eau qui pourraient être entraînées, les gaz dégagés par l'ébullition de l'eau minérale, séparés de l'eau par le réfrigérent, se dessèchent ensuite dans trois tubes contenant du coton de verre, du chlorure de calcium et de l'anhydride phosphorique. Ils sont recueillis sur une cuve à mercure dans une éprouvette en verre à robinet supérieur. De là ils sont introduits dans le cylindre métallique où l'on a préalablement fait le vide au moyen de la trompe d'eau.

L'ébullition a duré 3/4 d'heure. Comme l'ébullition se passait sous la pression de quelques centimètres de mer-

cure, on a fait passer un courant d'air pendant et après l'ébullition à travers la petite tubulure à robinet placée sur le côté de la marmite et plongeant au fond de l'eau, de façon à entraîner tous les gaz pouvant rester dans l'appareil.

Comme unité on prend le milligramme-minute, c'est-à-dire la quantité d'émanation que peut produire un milligramme de bromure de radium pur en une minute. Les résultats sont rapportés à 10 litres d'eau. Le calcul se fait suivant la formule $X = K \frac{v}{V}$ où

X = la quantité d'émanation radioactive à déterminer.

K = 0,33 constante propre à l'appareil dont l'équivalent a été établi par les mesures de M. A. Laborde.

V = La vitesse de chute de la feuille d'aluminium sous l'influence d'un disque de 10 gr. d'oxyde d'urane régulièrement étalé sur le plateau de la boîte à déperdition. Pour cet appareil V représentait 5,55.

v = la vitesse de la chute de la feuille d'aluminium sous l'influence des gaz introduits dans l'appareil. Cette mesure a toujours été faite trois heures après l'introduction des gaz dans le cylindre. Voici les résultats obtenus :

Radioactivité des eaux prises au griffon et aux robinets d'arrivée :

Source dite « d'Alun », T° 44° ; radioactivité 0,68 ; rapportée à 1 litre d'eau : 0,068 mg.-min.

Source dite « de Soufre », T° 43° ; radioactivité : 0,68 ; rapportée à 1 litre d'eau : 0,068 mg.-min.

Les eaux des deux sources prises au griffon paraissent donc avoir la même radioactivité.

L'eau « d'Alun » prise à la sortie des robinets (Cuvette du grand hall) en unité rapportée à un litre d'eau à T° 42° donne une radioactivité : 0,062 mg.-min.

L'eau de source prise à la sortie des robinets (bains de femmes) à T° 40° ; radioactivité 0,062 mg.-min.

Du griffon jusqu'à leur sortie des robinets les eaux des deux sources n'ont perdu qu'une faible partie de leur radioactivité.

Radioactivité des eaux des bains ou des piscines :

	(Rapp. à 1 litre)
La radioactivité à l'arrivée dans les baignoires	0,062 mg.-min.
— d'un bain à 36° au moment de l'utilisation	0,031
— 10 minutes plus tard.....	0,025
— 20 minutes plus tard.....	0,020
— d'une piscine 10 heures après.	0,008

Au point de vue pratique il faut déduire d'après le Docteur Berthier que pour obtenir un maximum d'effets radioactifs, il faut appliquer les eaux thermales de suite à la sortie des robinets.

Radioactivité des Berthollets (bains à vapeur). — Elle se détermine en introduisant dans le cylindre, où le vide a été fait, une quantité déterminée d'air chargé de vapeur d'eau qui est soufflée dans les différents appareils.

Radioactivité des Berthollets.....	0,016 (rapporté à 1 litre de gaz)
Radioactivité d'après A. Laborde...	0,008 et 0,002

Radioactivité des boues :

Ces boues sont en assez grande quantité dans les eaux auxquelles elles donnent cette onctuosité qui les rend très propres au massage. Ces boues composées de matières végé-

tales (barégine) se trouvent sur les parois des réservoirs d'Alun et on peut les recueillir quand on vide les réservoirs au commencement de l'hiver. Pour déterminer leur radioactivité : 150 gr. de ces boues desséchées ont été mises dans trois litres d'eau non radioactive. Portée à l'ébullition cette eau a dégagé des gaz dont la radioactivité était de 0,030 mg.-min. L'essai sur 50 gr. de ces mêmes boues donne une radioactivité =-0,009 (rapporté à un litre).

Citons aussi l'expérience que le Docteur Castagné, de la Faculté de Montpellier, a effectuée également par la méthode d'ébullition pour le dégagement de l'émanation du radium et avec l'électroscope Cheneveau et Laborde. L'expérience comprend trois parties :

1° Prélèvement de l'échantillon de l'eau minérale ;
2° Extraction et accumulation de l'émanation ;
3° Détermination du courant maximum d'ionisation ;

1° *Prélèvement :* Un ballon de un litre en pyrex, à long col, soigneusement lavé à l'acide nitrique fumant, puis à l'eau, à l'alcool et séché, est muni d'un bouchon en caoutchouc à deux trous traversés chacun par un tube de verre : l'un d'eux se termine au fond du ballon par une pointe effilée. Les deux tubes portent à leur partie supérieure des tubes de caoutchouc à vide munis de pinces à vis assurant ainsi, soit une fermeture hermétique, soit une ouverture progressive.

On vide le ballon à la trompe d'eau. On en plonge le col dans l'eau du griffon le plus profondément possible ; on ouvre le tube court en desserrant la vis ; l'eau pénètre dans le ballon. On referme lorsque la quantité introduite remplit entièrement le récipient.

2° *Extraction et accumulation de l'émanation :* Le ballon rempli d'eau à analyser est ensuite placé sur un réchaud à gaz et adapté à un réfrigérant ascendant communiquant par un tube filtrant (coton de verre) et desséchant (anhydride phosphorique) avec un gazomètre à mercure (environ 300 cm^3) muni d'un robinet à trois voies. On fait bouillir l'eau du ballon et on entraîne par un léger courant d'air des gaz qui se dégagent. Ces gaz qui contiennent tout le radon dissous dans l'eau sont recueillies momentanément dans le gazomètre à mercure, puis introduits dans l'appareil de mesure de même préalablement vidé à la trompe à eau.

3° *Courant d'ionisation* (mesure de la radioactivité) : L'appareil de mesure est de même système que celui ayant servi dans les expériences du Docteur Berthier. C'est un électroscope à émanation de Cheveneau et Laborde. Il est constitué essentiellement par un électroscope à feuille d'aluminium (dont on repère les mouvements à l'aide d'un microscope à oculaire micrométrique) qui surmonte un cylindre métallique étanché d'une capacité de 3 litres (condensateur à gaz) (*Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, 1925, p. 162).

La feuille de l'électroscope isolée électriquement (ambre) des parois de l'appareil est en communication métallique avec une tige de laiton disposée suivant l'axe du cylindre ; on la charge par contact avec un bâton de résine électrisé par frottement.

On introduit les gaz dans le cylindre à déperdition de l'électroscope. Le moment de l'introduction du gaz est noté. On mesure ensuite la vitesse de chute de la feuille d'aluminium (qui est proportionnelle à l'intensité du cou-

rant d'ionisation) à différents intervalles de temps, en retenant pour le calcul de la quantité d'émanation, le nombre obtenu (moyenne de plusieurs mesures).

Trois à quatre heures après l'introduction des gaz dans l'appareil c'est le moment de l'équilibre radioactif et d'intensité maxima du courant d'ionisation à la faveur duquel se décharge l'électroscope.

Le Docteur Castagné dit : « Nous avons noté le temps mis par la feuille à parcourir 100 divisions du micromètre : de la division 50 à la division 150, des déterminations antérieures nous ayant démontré dans cet intervalle une chute régulière et des lectures faciles. Ces lectures ont été répétées six fois pour l'émanation provenant de l'eau d'Alun, huit fois pour celle de la source de Soufre. Les calculs ont été effectués sur les moyennes.

Le calcul est basé sur la formule dont s'est servi Berthier.

$$R = K \frac{v}{V}$$

où V et v sont les vitesses respectives de chute de la feuille avec un étalon radioactif d'activité K et avec émanation et K = 0,30 milligrammes-minutes = 22,02 milli-microcuries (1 mg-min = 73,4 milli-microcuries).

Dans l'appareil du Docteur Berthier K = 0,33.

« Les résultats ont été rapportés au moment du prélèvement grâce aux tables donnant les valeurs de l'exponentielle de désintégration en fonction du temps et par rapport au litre d'eau. Il n'y a pas lieu d'introduire les corrections relatives à la pression atmosphérique d'une part, à la teneur de l'eau en anhydride carbonique d'autre part (Lepape : *C. R. Ac. des Sc.*, t. 176, p. 1.613, 1923). La pression 740 mm. a toujours été supérieure à la limite :

720 mm., au-dessous de laquelle on doit modifier les lectures brutes ; la teneur en CO^2 est très faible (voir les analyses). On trouve :

T. 10. *Radioactivité des eaux d'Aix-les-Bains*

(d'après le Dr Castagné)

Radioactivité par litre à l'émergeance (eau		
Source d'Alun.....	en mg-min. 0,075	en millimicrocuries 5,50
Source de Soufre.....	0,077	5,63

Les valeurs sont à peu près identiques pour les deux sources. Les résultats sont différents de ceux de Laborde et de Berthier. Le premier de ces auteurs a utilisé le procédé dit par agitation, le second, celui de Castagné, a cette différence qu'il opérait sur trois litres et que la constance de l'électroscope était égale à 0,33 et non à 0,30.

Il résulte de ces expériences, malgré ces écarts, que l'activité des eaux d'Aix-les-Bains est remarquablement constante.

En ce qui concerne la détermination de la radioactivité des gaz spontanés des eaux d'Aix-les-Bains, nous possédons une seule détermination effectuée en 1910 par M. Laborde et seulement pour la source « d'Alun ». Elle est publiée par Lepape dans son article sur la radioactivité des sources minérales françaises (*Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, 1924, p. 53). Là nous avons :

Source « d'Alun » : radioactivité en Em Ra (radon) à 47° = 22,50. Nous tenons ici à donner la méthode de sa détermination ou plutôt les règles à observer pour le prélèvement, parce que la détermination de la radioactivité est la même que pour celle des eaux (*Ann. Inst. d'Hydr. et Clim.*, 1925, p. 163).

« L'échantillon de gaz est prélevé au griffon dans une cloche graduée d'un litre de capacité, munie à sa partie supérieure d'un robinet à trois voies. On note l'époque et la durée du prélèvement. On mesure ensuite le volume du gaz en disposant la cloche sur une cuve à eau contenant de l'eau de source refroidie à la température ordinaire. On lit le volume (gaz saturé de vapeur d'eau), la température et la pression barométrique. Cet échantillon de gaz est ensuite introduit lentement dans le cylindre de l'appareil Cheneveau et Laborde (où l'on a fait préalablement le vide) à travers des tubes desséchants. On balaye les tubes à l'aide d'un courant d'air jusqu'à ce que la pression atmosphérique soit rétablie dans le condensateur à gaz. L'époque de l'introduction du gaz est notée. On fait ensuite les mesures exactement comme pour le cas des eaux, décrit plus haut.

Dans les études très complètes on fait encore la recherche du thoron (émanation du thorium) au griffon des sources par la méthode de l'activité induite. On recherche aussi le radium dans le résidu d'évaporation d'un grand volume d'eau minérale en mesurant le radon engendré dans la liqueur obtenue à la suite des multiples opérations consécutives à l'évaporation.

Voici le tableau représentant les résultats de toutes les déterminations de la radioactivité des eaux d'Aix-les-Bains.

T. 11. *Radioactivité des eaux minérales d'Aix-les-Bains*

Par un litre d'eau	Gaz	Eaux					
	Laborde 1910	Laborde 1909		Bertier 4910		Castagné 1923	
	en milli-microcuries	en mg min	en milli-micro-curies	en mg min	en milli-micro-curie	en mg min	en milli-micro-curie
Source d'Alun..	22,5; t. 47°	0,057	—	0,068 t. 44°	—	0,075	5,50
Source de Soufre	—	—	—	0,068 t 43°	—	0.077	5,63

Il ressort de ce tableau que les eaux d'Aix-les-Bains se classent dans la catégorie française de radioactivité peu élevée. Cela s'explique par la nature sédimentaire des terrains d'où elles jaillissent. Les eaux d'activité maxima semblent réparties dans les régions de terrains granitiques anciens.

La radioactivité change beaucoup avec l'origine et les caractéristiques des sources. Elle passe de la valeur banale correspondant à une eau naturelle jusqu'à la valeur maxima 67,09 × 10^{-9} curies pour la source des Romains, à Sail-les-Bains (radioactivité de cette source : eaux 67,09 × 10^{-9} et en gaz 214,1 × 10^{-9}).

De très faible radioactivité sont les eaux de Bagnoles-de-l'Orne, source de Fée (radioactivité en eaux 0,53 × 10^{-9} curies).

Les sources les plus radioactives du monde sont celles de Saint-Joachimsthal, en Bohême : 820 × 10^{-9} curies par litre d'eau, et de Brambach, en Saxe : 785 × 10^{-9} curies.

Ces sources doivent leur concentration élevée en émanation du radium aux conditions exceptionnelles de leur gisement : elles voisinent les mines d'Urane. Notons qu'elles sont froides et ne sont pas de véritables sources minérales.

Hororadioactivité des eaux minérales. Cette notion a été introduite par le Docteur Frenkel (*Gazette des Eaux*, année 54e, pp. 435, 460, 503).

On l'obtient simplement en multipliant la radioactivité spécifique (nombre de milli-microcuries du radon par litre d'eau ou de gaz) par le débit horaire en litres de la source en eau et en gaz. On exprime la hororadioactivité en microcuries, (en unité mille fois plus grande que pour la radioactivité spécifique).

Hororadioactivité des eaux d'Aix-les-Bains. — Source « d'Alun » : 5,5 en milli-microcuries × 100,800 (débit horaire en litres) = 554,400 = 554 microcuries.

Source « de Soufre » : 5,63 × 64,800 (débit horaire en litres) = 364,824 = 364 microcuries.

La hororadioactivité maximale appartient à la source « Choussy » (La Bourboule) :

Eaux	516 microcuries	(radioactivité spécifique	20,5 millimicrocuries)
Gaz.	523,5 —	(—	— 161,4 millimicrocuries)
Total	1.039,5 —		

Nous voyons que la hororadioactivité de la source d'Alun dépasse celle de la source de Choussy en eaux et lui est inférieure seulement pour la hororadioactivité totale.

Malgré la valeur peu élevée de leur radioactivité spécifique, les eaux d'Aix-les-Bains grâce à leur grand débit se classent parmi les eaux à grande hororadioactivité.

Les gaz des eaux minérales. — L'origine des gaz contenus dans les eaux minérales est due à plusieurs facteurs, dont un des principaux est l'action chimique de l'eau sur les roches du sous-terrain qu'ils traversent. On sait que cette action est augmentée dans certains cas par l'acide carbonique formé et accumulé dans l'eau. Il en résulte la formation d'autres gaz comme l'hydrogène sulfuré (par suite de la décomposition des sulfures), l'oxygène, gaz combustible (réaction d'oxydation et de réduction) et tous autres gaz actifs aptes aux transformations chimiques. Dans ce groupe le constituant le plus abondant est l'acide carbonique.

En dehors ou plutôt à côté de ces gaz chimiquement actifs, les eaux minérales contiennent des gaz inertes. Ce groupe est formé en majeure partie de l'azote (dans les réactions géochimiques l'azote se comporte comme un gaz parfaitement inerte) et par des petites quantités de ces curieux éléments qui sont les gaz rares.

Quant à l'origine de ce groupe, elle est indiquée par le fait constaté que l'azote brut naturel et non celui de laboratoires (azote « chimique »), qu'il soit de l'atmosphère externe ou des eaux minérales, a partout une composition identique. Cette uniformité de composition ne saurait être expliquée (Lepape : Les récents progrès de la chimie et de la chimie physique des eaux minérales, *Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, 1925, p. 44-126) que par la communauté d'origine. « C'est l'azote brut initial emprisonné dans les roches ou dans le noyau terrestre qui réapparaît aux griffons des sources comme à toutes les autres fissures du sol qui livrent passage aux gaz souterrains ».

Le troisième groupe de gaz contenus dans les eaux miné-

rales est formé par les gaz provenant de la désagrégation radioactive de certains principes minéraux.

Ce sont : l'hélium (il fait également partie de l'azote brut et tout en étant d'origine radioactive est lui-même un élément stable), le radon et plus rarement le thoron.

Tous ces gaz ou une partie d'entre eux en proportion variable accompagnent les eaux minérales dans leur trajet souterrain. Une partie de ces gaz entre en dissolution dans l'eau et forme les gaz dissous, tandis que la plus grande partie reste à l'état gazeux et se dégage de l'eau à l'arrivée vers la surface et forme les gaz spontanés des eaux minérales.

VI. — GAZ DISSOUS.

Ils sont formés suivant la solubilité des gaz dans l'eau, par le gaz chimique actif : l'acide carbonique (une partie), l'hydrogène sulfuré (entièrement), l'oxygène et l'azote brut (en partie) et le radon (entièrement).

L'azote brut des gaz dissous contient naturellement les gaz rares, mais leur étude en dissolution dans les eaux est encore fort peu avancée et à notre connaissance elle a été effectuée sur deux sources seulement des eaux de Vichy (*Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, 1925, pp. 160, 197, 211).

Notre étude des gaz dissous s'est bornée uniquement à l'étude des gaz courants : acide carbonique, hydrogène sulfuré, oxygène, azote (brut). Nous avons adopté la méthode exposée par Touplain (*Analyse générale des eaux*, p. 63).

On remplit un ballon de verre d'une capacité connue d'eau à analyser entièrement et sans agiter. On note le volume et le poids de l'eau et la température de l'eau au

moment du prélèvement. On bouche le ballon avec un bouchon portant un tube abducteur.

On plonge l'extrémité de ce tube dans la cuve à eau bouillie et sous une éprouvette graduée de 150 cm^3 pleine d'eau (la vapeur d'eau qui se dégage empêche les gaz à analyser de se redissoudre dans l'eau).

On chauffe le ballon sur un bain-marie (dans un bain de chlorure de calcium à 10 %). Une partie de l'eau monte dans l'éprouvette, échauffe l'eau qu'elle contient et permet aux gaz qui y sont dissous de se dégager. L'opération terminée, on laisse l'éprouvette se refroidir, on mesure le volume gazeux dans l'éprouvette (V), la température (T) et la pression barométrique (H). On ramène le volume des gaz à 0° et 760 suivant la formule :

$$X = \frac{(1 + at)\ 760}{V\ (H - f)} \text{ où}$$

f = la tension de la vapeur d'eau à la température T° et α = 0,00369.

Généralement la détermination se réduit aux dosages de CO^2, O^2 et de N^2 ; H^2S s'y trouve rarement en quantité mesurable. A titre de précaution on l'absorbe en mettant dans une éprouvette une boulette formée de phosphate de plomb et de plâtre (Touplain).

Les gaz recueillis dans l'opération précédente sont transvasés dans un tube gradué placé sur la cuve à mercure.

CO^2 ; On fait arriver un petit morceau de potasse humide et l'on agite ; l'acide carbonique est absorbé, la diminution du volume gazeux correspond à CO^2.

O^2 ; On ajoute à l'aide d'une pipette recourbée un peu d'acide pyrogallique en solution concentrée ; après agitation la nouvelle diminution correspond à l'oxygène.

N^2 ; Le volume de gaz restant dans l'éprouvette est de l'azote. On ajoute le volume de H^2S déterminé par poids par la méthode sulfhydrométrique et nous avons tous les gaz dissous à l'eau. Le radon est dosé par la détermination de la radioactivité dans l'eau.

Les données numériques concernant les gaz (0° et 760) dissous dans les eaux d'Aix-les-Bains par un litre d'eau sont représentées dans le tableau 12.

T. 12 *Gaz dissous des eaux minérales d'Aix-les-Bains*

Par 1 litre d'eau	Source d'Alun	Source de Soufre	Observations
Hydrogène sulfuré....	3,30 cc	2,20 cc	Par calcul : voir T 5 (1 litre de H^2S — 1.539 gr.).
Acide carbonique.....	25,20 cc (28,30) cc	54,30 (59,6)	Par expérience Par calcul : voir T. 6 (1 litre CO^2 — 1.977 gr.).
Oxygène.....	néant	néant	Par expérience.
Azote brut.....	8,30	9 40	Par expérienee.
Total en cc par un litre d'eau.....	36,80	65,90	

T. 13 *Composition centésimale en volume des gaz dissous des eaux minérales d'Aix-les-Bains*

	Hydrogène sulfuré	Acide carbonique	Oxygène	Azote brut
Source d'Alun.....	8,09	68,47	—	21,55
Source de Soufre..	3,33	82,39	—	14,26

VII. — GAZ SPONTANÉS.

Ils sont formés d'acide carbonique, d'oxygène, de gaz dits combustibles (méthane et autres), d'hydrogène sulfuré et azote, formant le groupe des gaz courants, et de ces gaz curieux dont nous avons déjà brièvement parlé et qu'on appelle gaz rares : Hélium, Néon, Argon, Krypton, Xénon et enfin Radon.

Les constituants les plus abondants sont : l'acide carbonique et l'azote. Les gaz rares constituent une famille d'éléments parfaitement homogènes et forment un groupe tout à fait particulier dans le système périodique des éléments (groupe de zéro). Ce sont tous les gaz chimiquement inertes, c'est-à-dire ne pouvant pas être incorporés dans des combinaisons chimiques et très réfractaires à la liquéfaction. Leur densité, leur température d'ébullition (hélium-269°, radon-85°), leur solubilité dans l'eau, etc., augmentent régulièrement avec leurs poids atomiques.

Deux remarques s'imposent : 1° le radon, tout en étant un gaz chimiquement inerte, n'est pas un corps stable, comme ses autres compagnons, puisqu'il est radioactif (destruction de moitié en 382 jours).

2° l'hélium tout en étant à la fois un corps inerte et stable (c'est-à-dire non radioactif) est lui-même un produit final de désintégration de nombreux radioéléments.

De la présence des radioéléments dans les eaux minérales il résulte que l'hélium doit nécessairement se rencontrer dans leurs gaz spontanés.

Le second produit stable et final de la désintégration des radioéléments est le plomb ; il doit être également présent dans toutes les eaux minérales. Il en est bien ainsi et le plomb est même assez abondant dans les eaux minérales

pour y être le seul élément rare décelé sans exception dans toutes les eaux par l'analyse spectrale effectuée par M. J. Bardet. (Lepage : *Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, p. 136).

L'étude des gaz spontanés et les recherches minutieuses sur les gaz rares qu'ils contiennent est maintenant bien avancée grâce aux nombreux travaux effectués à cet effet sur la quasi totalité des sources minérales françaises par Moureu et Lepape.

Moureu et Lepape : *Comptes Rendus Ac. des Sc.*, t. 174, p. 908, 1922).

(Moureu : *Journ. Chem. Soc.*, t. 123, p. 1.905, 1923).

(Moureu : *J. Chim. Phys.*, t. II, p. 63, 1913).

Prélèvement des échantillons des gaz spontanés : Il dépend souvent des conditions locales (disposition de captage, des griffons, etc.). MM. Lepape et Geslin (*Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, 1923, p. 161) lors des prélèvements des gaz spontanés des sources de Vichy en 1924 procédèrent ainsi : « Un entonnoir en zinc de forme et de dimensions appropriées coiffait le dégagement gazeux. Sur la douille on fixait un tube en caoutchouc qui conduisait les gaz dans une cuve à eau contenant de l'eau minérale ».

Les gaz recueillis sont transvasés dans des bouteilles spéciales.

Dosage des gaz spontanés : On caractérise et isole d'abord les gaz chimiquement actifs : CO^2, O^2, gaz combustibles, ensuite N^2 ; il reste les gaz rares qu'on sépare par des méthodes spéciales.

Acide carbonique : On le dose en l'absorbant par une solution concentrée et bouillie de potasse sur la cuve à mercure.

Oxygène : On le dose après l'élimination de CO^2 en l'absorbant par du pyrogallate de potasse.

Gaz combustibles : On les dose sur les résidus dit azotés, c'est-à-dire après l'élimination de CO^2 et O^2 par combustion catalytique sur amiante platinée en présence d'oxygène pur ou par combustion eudiométrique ordinaire.

Dosage du résidu d'azote et l'étude des gaz rares: Il s'effectue dans un appareil spécial tout en verre soudé comprenant deux circuits fermés et entièrement indépendants. Le dosage comprend les opérations suivantes :

1° Séparation du mélange global des gaz rares et caractérisation spectrale de l'argon et de l'hélium. Elle s'effectue dans le premier circuit contenant une série de tubes destinés à l'absorption de tous les gaz ordinaires.

Le calcium métallique fixe au rouge l'azote et l'oxygène.

L'oxyde de cuivre qui brûle au rouge fixe les gaz combustibles.

La potasse fondue et l'anhydride phosphorique absorbent les produits de la combustion des opérations précédentes (gaz carbonique et vapeur d'eau). On obtient ainsi un résidu gazeux constitué par le mélange des cinq gaz rares. On y caractérise directement au spectroscope, l'argon et l'hélium, les deux gaz rares les plus abondants.

2° Fractionnement du mélange des gaz rares qui permet le dosage (mesuré par volume) de l'hélium et caractérisation du néon et le dosage (mesuré par volume) de l'argon et caractérisation du krypton et du xenon. Il s'effectue dans le second circuit du même appareil par occlusion sur le charbon de noix de coco refroidie dans l'oxygène liquide.

Les trois gaz lourds, argon, krypton et xenon (les deux

derniers sont toujours en proportions négligeables devant celles de l'argon) sont fixés par le charbon. Pour caractériser le krypton et le xénon on réchauffe lentement le charbon et, en examinant au spectroscope la dernière portion du gaz qui se dégage, on voit : outre le spectre de l'argon, les principales raies du krypton et du xénon. En mesurant le volume du gaz dégagé par réchauffement du charbon, on obtient les proportions d'argon.

Les deux gaz légers : l'hélium et le néon (la proportion du néon est presque toujours négligeable devant celle de l'hélium) restent libres. On mesure le volume. On caractérise le néon par ses principales raies spectrales.

Les gaz spontanés des eaux minérales d'Aix-les-Bains ont été dosés par Moureu et Lepape.

T. 14 *Tableau centésimal en volume des gaz secs spontanés des eaux minérales d'Aix-les-Bains*

Source d'Alun..	CO^2 non dosé	O^2 non dosé	gaz combustibles non dosé	N^2 non dosé	gaz rares en bloc 1.19	argon. trace de krypton et de xenon 1,153	hélium traces de 0,037
Source de soufre	4,00	néant	traces	94,79	1.21	1.18	0,030

VIII. — CONSTITUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX MINÉRALES D'AIX-LES-BAINS.

L'analyse chimique complète des eaux minérales donne des résultats essentiels sur l'origine et la nature des eaux et la classification des sources basée sur ces résultats est toujours fondamentale.

Cependant, cette analyse ne permet ni de suivre les variations de la composition des eaux, ni, ce qui est beaucoup plus important, d'expliquer leur activité physiologique et leur action thérapeutique.

Pour ces raisons l'analyse chimique des eaux minérales doit être complète autant que possible par l'étude de leurs propriétés physiques.

Les eaux minérales dans de très nombreux cas sont des solutions très étendues d'électrolytes, d'où le mode nouveau, généralement adopté aujourd'hui, pour exprimer les résultats de l'analyse chimique sous forme de groupements d'ions électro-positifs et négatifs et l'étude de tous les phénomènes résultant de la présence d'ions dans les eaux : cryoscopie, degré d'ionisation, concentration moléculaire, pression osmotique.

On sait que beaucoup d'eaux minérales bicarbonatées, ferrugineuses, sulfurées, etc., possèdent une certaine altérabilité et précipitent dès leur arrivée au jour. Ce phénomène paraît avoir à première vue une explication chimique bien simple : l'eau, dès son émergence à la surface, perd une quantité de gaz (CO^2), son pouvoir dissolvant se trouve diminué et les bicarbonates étant transformés en carbonates se séparent de l'eau ; l'air et la lumière agissent comme agents d'oxydation : le fer, dissous sous forme de dérivés ferreux, s'oxyde et se précipite. Les sulfures sous le même effet oxydant provoquent le blanchiment de l'eau en déposant le soufre, ce dernier à son tour s'oxyde en hyposulfites, sulfites et sulfates et l'eau redevient limpide.

Cette explication purement chimique n'est pas tout à fait satisfaisante. Si, en se basant sur la composition chimique de l'eau, on prépare une eau analogue chimiquement identique, ses propriétés ne seront pas celles de l'eau naturelle.

La conductivité sera différente de 14 à 20 % (Kopaczewski : Physico-chimie des eaux minérales. *Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, 1927, p. 185) et son action thérapeutique tout à fait modifiée. On admet qu'une des causes de ce phénomène réside dans la constitution physico-chimique de l'eau et que certaines substances dosées, comme se trouvant en dissolution vraie sont en réalité à l'état de suspensions colloïdales, d'où la nécessité de l'étude colloïdale des eaux : examen ultra-microscopique, ultra-filtration, dialyse (pression osmotique), transport électrique, analyse capillaire.

Enfin l'étude physico-chimique de l'eau doit nécessairement comprendre la mesure du pH : concentration en ions hydrogène, dont le rôle est de plus en plus considérable en chimie physiologique. Elle a été appliquée à l'étude des eaux minérales au cours de ces dernières années et a déjà rendu certains services.

L'étude de la constitution physico-chimique des eaux minérales, à part les déterminations cryoscopiques et celles de la conductivité et de la radioactivité, ne remonte pas à bien longtemps. On ne sait encore rien de la plupart des sources minérales et dans le cas de rares sources étudiées à ce sujet les résultats sont souvent contradictoires (Kopaczewski : Source de Royat et Spa ; d'Arsonval et Bordas : Vichy, *Comptes rendus Ac. des Sc.*, t. 179, p. 910).

Les renseignements manquent complètement sur la constitution physicochimique (surtout l'étude colloïdale) des eaux d'Aix-les-Bains.

a) Concentration moléculaire et degré d'ionisation des eaux minérales d'Aix-les-Bains :

L'étude de ces deux propriétés physiques très importantes des eaux minérales se réduit à deux déterminations :

Point cryoscopique.
Conductivité électrique.

Cryoscopie : Le point cryoscopique ou l'abaissement du point de congélation des solutions, comme la pression osmotique, dépend directement de la concentration moléculaire, c'est-à-dire du nombre total des particules dissoutes ou encore du nombre d'ions et de molécules restées non dissociées par unité de volume, quelle que soit la nature de ces dernières. Donc en déterminant le point cryoscopique on peut immédiatement calculer la concentration moléculaire. Si l'on connaît d'autre part la composition chimique quantitative, on peut calculer le degré d'ionisation (*C. R. Ac. des Sc.*, t. 177, p. 133, 1923. Chassevant et Chouchak).

Malheureusement la mesure du point cryoscopique est peu précise et il est toujours préférable d'utiliser la deuxième détermination fondamentale : la conductivité électrique.

La mesure de cette dernière constante appliquée pour la première fois à l'examen des eaux minérales en 1897 par Lehnert fait actuellement partie de toutes les analyses d'eaux minérales.

Son importance est dûe à la rapidité et à la simplicité de son exécution, qu'on peut faire avec toute la précision désirable. Nous avons déjà parlé de l'importance de cette mesure très sensible pour identifier les eaux minérales et pour suivre les variations de leur minéralisation.

Kopaczewski (Physico-chimie des eaux minérales. *Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, 1927, p. 165) propose la répartition des eaux minérales d'après leur conductivité électrique en quatre groupes.

1° Conductivité forte : entre $40{,}0 \times 10^{-4}$ et $80{,}0 \times 10^{-4}$ (Vichy et autres).

2° Conductivité moyenne : au-dessous de $30{,}5 \times 10^{-4}$ (Vittel, Uriage, Enghien).

3° Conductivité faible : au-dessous de $10{,}0 \times 10^{-4}$ (La Bourboule, Evian, Aix-les-Bains).

4° Conductivité insignifiante : au-dessous de 1×10^{-4} (Bagnoles de l'Orne).

Dans cette classification les eaux des deux sources d'Aix-les-Bains se placent donc dans la troisième catégorie.

La conductivité électrique se prête beaucoup mieux que la cryoscopie à la détermination de la concentration moléculaire et du degré d'ionisation.

La conductivité électrique dépend du nombre de molécules dissociées, c'est-à-dire des ions présents, de leur charge électrique (c'est-à-dire de leur nature, leur formule chimique) et de leur mobilité (nature et température) par unité de volume. Les molécules non dissociées en ions n'interviennent pas dans ce phénomène.

La connaissance de la conductivité électrique jointe à celle de la composition quantitative de l'eau fournit le moyen de calculer la concentration moléculaire et le degré d'ionisation.

Les détails de ces calculs sont exposés par Chassevant et Chouchak (*C. R. Ac. des Sc.*, t. 176, p. 1.910, 1923).

Calcul de la concentration moléculaire et du degré d'ionisation des eaux minérales d'Aix-les-Bains à partir de leur composition chimique et de leur résistivité électrique.

Nombre de chacun des ions : On l'obtient en divisant le poids de chaque ion (en gr.) par son poids ionique (Somme des poids atomiques des corps simples constitutifs de l'ion).

Source dite « d'Alun »

Anions	Poids en gr.	Nombres des ions
Cl	0,0194	$\frac{0,0194}{35,4} = 0,0005$
SiO^3	0,0239	$\frac{0,0239}{76} = 0,0003$
SO^4	0,1277	$\frac{0,1277}{96} = 0,0013$
HCO^3	0,1855	$\frac{0,1855}{61} = 0,0030$
	0,3565	0,0051

Source dite « de Soufre »

Anions	Poids en gr.	Nombres des ions
Cl	0,0249	$\frac{0,0249}{35,4} = 0,007$
SiO^3	0,0320	$\frac{0,0320}{76} = 0,0004$
SO^4	0,1644	$\frac{0,1644}{96} = 0,0017$
HCO^3	0,1640	$\frac{0,1606}{61} = 0,0026$
	0,3853	0,0054

Source dite « d'Alun »

Cations	Poids en gr.	Nombres des ions
Al	0,0016	$\frac{0,0016}{17} = 0,00006$
Ca	0,0917	$\frac{0,0917}{40} = 0,00229$

Mg	0,0191	$\frac{0,0191}{24,3} = 0,00078$
K	0,0029	$\frac{0,0029}{39,1} = 0,00007$
Na	0,0248	$\frac{0,0248}{23} = 0,00108$
	0,1401	0,00428

Source dite « de Soufre »

Cations	Poids en gr.	Nombres des ions
Al	0,0022	$\frac{0,0022}{27} = 0,00008$
Ca	0,1087	$\frac{0,1087}{40} = 0,00271$
Mg	0,0210	$\frac{0,0210}{24,3} = 0,00086$
K	0,0023	$\frac{0,0023}{39,1} = 0,00005$
Na	0,0299	$\frac{0,0299}{23} = 0,00130$
	0,1641	0,00500

Poids moyen de l'anion type : C'est le rapport de la somme des anions grammes à leur nombre.

Source d'Alun

$$a, = \frac{0,3565}{0,0051} = 69,90$$

Source de Soufre

$$a, = \frac{0,3853}{0,0054} = 71,35$$

Poids moyen de cation type :

Source d'Alun

$$C, = \frac{0,1401}{0,00428} = 32,73$$

Source de Soufre

$$C, = \frac{0,1641}{0,00500} = 32,82$$

Poids moléculaire type de l'eau minérale : C'est la somme des poids moyens de l'anion type et du cation type.

Source d'Alun

$$M_1 = a_1 + C_1 = 69{,}90 + 32{,}73 = 102{,}63$$

Source de Soufre

$$M_1 = a_1 + C_1 = 71{,}35 + 32{,}82 = 104{,}17$$

Concentration moléculaire moyenne : C'est le rapport de la somme des poids des ions-grammes au poids moléculaire type.

Source d'Alun

$$Cm = \frac{Pa + Pc}{M'} = \frac{0{,}3565 + 0{,}1401}{102{,}63} = 0{,}00483$$

Source de Soufre

$$Cm = \frac{Pa + Pc}{M'} = \frac{0{,}3853 + 0{,}1641}{104{,}17} = 0{,}00527$$

Notons que la concentration moléculaire de l'eau minérale de la source des Célestins de Vichy d'après Chassevant et Chouchak (*C. R. Ac. des Sc.*, t. 176, p. 1.910, 1923) est :

$$Cm = \frac{59{,}20 + 24{,}67}{3{,}8389 + 1{,}5587} = \frac{83{,}87}{5{,}3976} + 0{,}06435$$

Nombre des équivalents électrolytiques : Il est égal au nombre des ions pour les ions monovalents, au double du nombre des ions pour les ions bivalents et au triple pour les ions trivalents.

Source d'Alun

Anions	Nombre des ions	Nombre des équivalents électrolytiques
Cl	0,0005	0,0005
$Si\ O^3$	0,0003	——
SO^4	0,0013	0,0026
$H\ CO^3$	0,0030	0,0030
		0,0061

Source dite « de Soufre »

Anions	Nombre des ions	Nombre des équivalents électrolytiques
Cl	0,0007	0,0007
$Si\ O^3$	0,0004	——
SO^4	0,0017	0,0034
$H\ CO^3$	0,0026	0,0026
		0,0067

Source d'Alun

Cations	Nombre des ions	Nombre des équivalents électrolytiques
Al	0,00006	0,00018
Ca	0,00229	0,00458
Mg	0,00078	0,00156
K	0,00007	0,00007
Na	0,00108	0,00108
		0,00747

Source dite « de Soufre »

Cations	Nombre des ions	Nombre des équivalents électrolytiques
Al	0,00008	0,00024
Ca	0,00271	0,00542
Mg	0,00086	0,00172
K	0,00005	0,00005
Na	0,00130	0,00130
		0,00873

Mobilité spécifique des ions (équivalents) : Ce sont des données expérimentales résultant du fait que les ions, malgré qu'ils se déposent aux électrodes en quantité équivalents, n'ont pas la même vitesse dans leur mouvement vers les électrodes. Cette vitesse (mobilité) est différente pour

chaque ion et se détermine expérimentalement. Elles ont été pour la première fois déterminées par Kohlrausch.

Nous prenons les valeurs indiquées par Chassevant dans l'ouvrage précité.

Pour l'aluminium nous n'avons nulle part trouvé la valeur de sa mobilité spécifique ; nous ne croyons pas faire grande erreur, en prenant pour l'aluminium la mobilité spécifique du lithium, ion monovalent possédant la plus petite mobilité.

Ions	Mobilité spécifique
Cl	65,44
$Si\ O^3$	—
SO^4	68,70
$H\ CO^3$	69,00
Al	33,40
Ca	52,06
Mg	46,10
K	64,67
Na	43,55

Mobilité électrolytique des équivalents : On obtient leur valeur en multipliant les mobilités spécifiques par les nombres des équivalents.

	Source d'Alun		*Source de Soufre*	
Ions —	Nombre des équivalents électrolytiques	Mobilité électrolytique	Nombre des équivalents électrolytiques	Mobilité électrolytique
Cl	0,0005.....	0,03272	0,0007.....	0,04580
$Si\ O^3$	—	—	—	—
SO^4	0,0026.....	0,17862	0,0034.....	0,23358
$H\ CO^3$	0,0030.....	0,20500	0,0026.....	0,17940
		0,41834		0,45878

Al	0,00018.....	0,00594	0,00024.....	0,00801
Ca	0,00458.....	0,23843	0,00542.....	0,28216
Mg	0,00156.....	0,07191	0,00172.....	0,07929
K	0,00007.....	0,00452	0,00005.....	0,00323
Na	0,00108....—	0,04703	0,00130.....	0,05661
		0,36783		0,42930

Mobilité spécifique de l'équivalent électrolytique moyen type de l'eau minérale. — On obtient en divisant la somme des mobilités des équivalents électrolytiques par leur nombre.

Anions :

d'Alun

$$l_A = \frac{0,41834}{0,0061} = 68,59$$

de Soufre

$$l_A = \frac{0,45878}{0,0067} = 68,47$$

Cations :

$$l_c = \frac{0,36783}{0,00747} = 49,24$$

$$l_c = \frac{0.42930}{0,00873} = 49,17$$

Conductivité limite de l'eau minérale. — C'est la somme des mobilités équivalents des ions.

d'Alun

$$\Delta \infty = l_A + l_c = 68,59 + 49,24 = 117,83$$

de Soufre

$$\Delta \infty = l_A + l_c = 68,47 + 49,17 = 117,64$$

Concentration équivalente électrolytique. — C'est la moyenne arithmétique des équivalents anions et des équivalents cations.

d'Alun

$$Ceq = \frac{E_A + E_c}{2} = \frac{0,00610 + 0,00747}{2} = \frac{0,01357}{2} = 0,006785$$

de Soufre

$$Ceq = \frac{0{,}00670 + 0{,}00873}{2} = \frac{0{,}01543}{2} = 0{,}00771.$$

La conductivité équivalente de l'eau minérale se déduit de la formule :

$\Delta = \frac{1000}{5.\ C\ eq}$ ou 5 est la résistivité électrique qu'on obtient expérimentalement (voir tableau 1).

Source d'Alun

$$\Delta = \frac{1000}{1453{,}58 + 0{,}00678} = \frac{1000}{9{,}855} = 101{,}47$$

Source de Soufre

$$\Delta = \frac{1000}{1424{,}4 + 00771} = \frac{1000}{10{,}982} = 91{,}05$$

Le taux ou degré d'ionisation est égal au rapport de la conductivité équivalente et de la conductivité limite.

Source d'Alun

$$\alpha = \frac{\Delta}{\Delta\ \infty} = \frac{101{,}47}{117{,}83} = 0{,}8611 \text{ où en } \%$$

$$\alpha = 86{,}11\ \%$$

Source de Soufre

$$\alpha = \frac{\Delta}{\Delta\ \infty} = \frac{91{,}05}{117{,}64} = 0{,}7739 \text{ où en } \%$$

$$\alpha = 77{,}39\ \%$$

Notons que le taux d'ionisation de l'eau de la Source des Célestins de Vichy ,d'après le même ouvrage précipité, est de

$$\alpha = 60{,}82\ \%$$

(minéralisation totale : 5,3976 gr. par 1 litre ; conductivité électrique 218 ohms à 18°).

Le degré d'ionisation que nous venons de calculer est soumis aux mêmes variations que la conductivité électrique dont il dépend et dont nous avons parlé plus haut.

Ensemble avec la concentration moléculaire, le degré d'ionisation forme un des facteurs important de l'étude des eaux minérales et plusieurs recherches en font foi.

Les réactions chimiques sont plus énergiques et rapides, quand elles se passent entre les ions ; ces derniers étant considérés comme des formes chimiques éminemment actives, il en est certainement de même dans les réactions physiologiques. Citons à cet effet, comme exemple relatif à la cure hydrominérale, l'action diurétique antagoniste des ions, sodium et calcium démontrée par Violle (*Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, pp. 55, 163, 1923).

Au point de vue physiologique on paraît attribuer une grande importance à la concentration moléculaire des eaux minérales. C'est en effet la concentration moléculaire globale qui règle les échanges osmotiques entre l'eau minérale et les liquides de l'organisme à travers les tissus (Lepape : *Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, p. 142, 1925). Enfin les recherches de Mestrezat, Girard et Morax (*C. R. Ac. des Sc.*, p. 1.727, 1912) ont établi que les parois cellulaires présentent une perméabilité ionique élective « qui assure non seulement des échanges de solvant-eau, mais aussi des échanges d'ions » .

Ces faits obligent à prendre en considération le degré d'ionisation des eaux minérales, ainsi que la nature de leurs ions (éléments minéralisateurs) et paraissent ouvrir une voie nouvelle à la recherche et spécification des eaux

minérales (Perrin et Mathieu : *Presse Thermale*, 1923, p. 489).

b) Etude colloïdale des eaux minérales. — Les solutions colloïdales ou suspensions sont des mélanges liquides d'apparence homogène et qui sont en réalité formées de particules solides menues qui flottent dans le liquide. Ces particules en général n'altèrent pas la limpidité de la solution, ne déposent pas spontanément et traversent les filtres ordinaires. Ces granules ou micelles (dimensions comprises entre 1 μ et 100 μ) sont parfois observables au microscope avec de forts grossissements, mais plus souvent leurs dimensions sont très faibles ; elles peuvent alors être examinées seulement par un dispositif spécial d'éclairage qu'on nomme ultramicroscope. Cet appareil ne permet pas de voir la forme des granules, il en montre seulement l'existence. Dans les deux cas ces granules sont agitées de mouvements désordonnés dits Browniens qui proviennent des chocs de molécules du milieu suspenseur (l'eau), dont l'agitation thermique est ainsi rendu visible indirectement. Ces mouvements des granules augmentent très vite avec la diminution de leur grosseur et sont une des causes principales qui les maintiennent écartés et les empêchent de se grouper ensemble ; c'est là une des causes seulement de stabilité de suspensions. La stabilité des suspensions colloïdes varie considérablement avec la nature chimique des micelles. Les colloïdes minéraux sont généralement beaucoup moins stables que les colloïdes organiques, mais ces derniers peuvent exercer une action protectrice sur les premiers et les stabiliser. La stabilité dépend également des ions chimiques qui peuvent exister entre le milieu et les granules en suspension ; il suffit d'ajouter à la suspension

des quantités souvent très faibles de différents sels pour faire cesser le mouvement Brownien et voir les granules se grouper et se déposer. C'est le phénomène de la floculation ou de la coagulation, propriété spécifique des solutions colloïdales.

La chimie colloïdale possède maintenant bien des méthodes d'appréciation des suspensions colloïdales et de séparation des micelles du milieu suspenseur.

La dialyse est la méthode la plus ancienne de séparation ; appliquée pour la première fois par Graham, elle est basée sur l'emploi d'une membrane animale ; les colloïdes restent et les cristalloïdes traversent la membrane passant par les pores de la membrane à la faveur de leurs dimensions extrêmement petites (dispersion moléculaire).

L'ultrafiltration qui remplace aujourd'hui la simple dialyse n'en diffère en principe que par la pression créée à la surface du liquide à dialyser pour faciliter son passage à travers la membrane et pour contrebalancer l'afflux d'eau sur la suspension. La membrane est constituée par un film nitrocellulosique préparé spécialement.

« Le transport électrique » est le procédé d'observation le plus simple de la migration des colloïdes en suspension sous l'action du courant électrique. On place dans un tube en U une colonne de la solution colloïdale colorée entre deux colonnes d'eau distillée où plongent des électrodes ; en établissant entre les électrodes une différence de potentiel, on observe le déplacement de la partie colorée du liquide où se trouve la matière colloïdale.

Analyse capillaire : Elle est basée sur le phénomène suivant : lorsque dans une solution colloïdale on trempe l'extrémité inférieure de bandes de papier à filtrer, on

constate, suivant les cas, l'une ou l'autre des deux choses suivantes :

Le liquide aspiré par capillarité du papier s'élève dans la bande de papier filtre sans changer sensiblement de composition (ce que l'on apprécie par la marque colorée laissée sur le papier).

Le liquide aspiré *est filtré*, le colloïde reste presque au niveau du liquide dans lequel le papier est plongé, le milieu de suspension continuant à s'élever à la hauteur normale.

La présence des colloïdes dans les eaux minérales a été affirmée déjà en 1875 par Garrigou, mais expérimentalement ce fait n'a été établi que par des travaux modernes se basant sur les méthodes de la colloïdo-chimie (surtout l'examen à l'ultramicroscope). Ces auteurs sont : Iscovesco (*Presse médicale*, 1906, n° 62), Daniel (*Thèse de médecine*, Paris, 1910) et autres...

Kopaczewski, en étudiant les eaux de Royat et de Spa à la faveur des méthodes que nous avons indiquées plus haut, prétend avoir trouvé des colloïdes dans certaines de ces sources (Kopaczewski, *Ann. Inst. d'Hydr. et Clim.*, 1927, p. 165).

Nous ne croyons pas exagérer en affirmant que la plus grande partie des sources minérales n'a pas encore été soumise à l'étude de son état colloïdal ; à notre connaissance les eaux d'Aix-les-Bains n'ont fait l'objet d'aucune recherche colloïdale.

Cependant les eaux d'Aix-les-Bains à notre avis se prêtent à cette étude. Etant de nature sulfureuse elles produisent le phénomène de blanchiment (naturellement pour les eaux d'Aix-les-Bains, vu leur faible teneur en composés de soufre ce phénomène est beaucoup plus faible que pour les eaux

sulfureuses pyrénéennes : Luchon et autres). Presque claires à l'émergence, elles deviennent laiteuses au contact de l'air et de la lumière. Cette couleur louche ne persiste pas plus d'une heure ou deux et est due à la décomposition de l'hydrogène sulfuré (oxydation graduelle) qui produit passagèrement du soufre à l'état colloïdal. D'après Audibert (*Soc. Hydr. Méd.*, Paris 1922), le soufre résultant de l'oxydation des sulfures (et de H^2 S libre) est d'abord à l'état « de soufre colloïdal soluble fortement polymérisé, il précipite ensuite lorsque la température critique est atteinte; cette température serait d'autant moins élevée que la pression extérieure est plus faible » (moment de l'émergence de l'eau).

A notre avis la caractéristique spéciale des eaux d'Aix-les-Bains, leur onctuosité due à la présence en état de suspension des flocons de barégine, serait en rapport avec les phénomènes colloïdaux.

En conclusion, l'étude colloïdale des eaux minérales, bien que nécessitant des recherches difficiles et minutieuses parfois, aboutissant à des résultats contradictoires, aura à résoudre des problèmes très importants et peut-être apportera-t-elle l'explication de ce « quod divinum » des eaux minérales, le « pourquoi » de leur action curative ?

c) pH ; Concentration des ions hydrogène : La notion de concentration des ions hydrogène, dite pH, est un moyen extrêmement pratique pour caractériser l'acidité ou alcalinité des solutions aqueuses (R. Pierron : *Thèse de doctorat. L'eau de source à Nancy*. Nancy 1927).

Là où les méthodes habituelles de la chimie analytique se montrent impuissantes à déceler des traces d'acidité (alcalinité), la détermination électrométrique du pH donne un

moyen sûr pour déterminer l'acidité ou l'alcalinité et pas seulement les constater, mais les exprimer en chiffres de grandeur permettant de suivre leurs moindres variations.

La détermination directe du pH est basée sur la dissociation des molécules dans les solutions diluées. En suivant cette idée, l'acidité d'une solution est caractérisée par son degré de dissociation, par la concentration des ions H.

Pour les acides forts, la méthode pH est superflue ; les méthodes usuelles de la chimie avec indicateurs colorés suffisent pleinement.

La mesure directe de la concentration des ions hydrogène par la méthode électrométrique se fait en déterminant le potentiel d'une électrode d'hydrogène au contact de la solution étudiée.

Cette méthode, bien qu'absolue et rigoureuse, est longue et difficile, et on se sert ordinairement de méthodes plus pratiques : méthode colorimétrique à l'aide d'indicateurs colorés, phtaléine du phénol et de solutions-étalons.

La concentration des ions hydrogène s'exprimant par des nombres très faibles, est remplacée par sa notation logarithmique ; le pH proprement dit est le logarithme décimal changé de signe de la concentration des ions hydrogène, c'est-à-dire du nombre d'ions-grammes d'hydrogène par litre. Il en résulte donc que le pH diminue quand la concentration des ions H augmente. Ainsi pour la solution acide normale : 1 gramme d'hydrogène par litre, la concentration $(H^+) = 1 = 10^0$ (c'est une simple supposition, puisque l'acide à cette concentration est bien loin d'avoir la dissociation à 100 %). Son pH est alors = 0.

Cette méthode, appliquée à l'eau pure à 25° C, donne pour pH la valeur de 7.

Cette valeur est très importante car elle représente la neutralité du milieu.

L'eau pure est légèrement dissociée et a une conductibilité électrique mesurable par des procédés connus. La loi d'action de masse nous permet d'écrire $\frac{[H] \times [OH]}{[H^2 O]} = \text{Const.}$ dans tous les cas, où des ions H et OH se trouvent dans une même solution. La constante ne dépend que de la température.

Pour les solutions diluées $[H^2 O] = \text{Const.}$, par conséquent $[H] \times [OH] = \text{Const.}$ Une détermination indirecte permet d'évaluer cette dernière constante, qui pour la température ordinaire vaut 10^{-14}, donc pour l'eau pure $[H] = [OH] = 10^{-7}$. On voit que, si une solution est acide :

$$[H] > 10^{-7} \; ; \; pH < 7 \text{ et } [OH] \leqslant 10^{-7} \; ; \; p\,(OH) > 7$$

Si la solution est alcaline :

$$[H] < 10^{-7} \; ; \; pH > 7 \text{ et } [OH] \geqslant 10^{-7} \; ; \; p\,(OH) < 7$$

Donc le pH caractérise bien l'acidité ou l'alcalinité d'une solution :

Milieu acide le $pH < 7$
Milieu neutre le $pH = 7$
Milieu alcalin le $pH > 7$

Une théorie due à Nerst relie le pH au potentiel de contact entre une électrode de platine hydrogéné et la solution étudiée.

Nous avons fait cette détermination électrométrique sur les eaux d'Aix-les-Bains. Voici les résultats, que nous avons trouvés, par mesure du pH à 20° C.

T. 15 *Le pH des eaux minérales d'Aix-les-Bains*

A 20°	Source d'Alun	Source de Soufre
Détermination directe	7,28	7,33
Détermination permanente	7,11	7,20

En application à l'étude des eaux minérales, le pH s'est montré comme une méthode intéressante, permettant de caractériser les eaux à un nouveau point de vue.

L'étude comparable des eaux minérales sulfureuses des Pyrénées et des Alpes en donne la preuve (Lepape : Les récents progrès de la Chimie et de la Chimie physique des eaux minérales (*Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, p. 126, 1925).

Les sources sulfurées des Pyrénées : Luchon, Reine, Romains, Ferras, Ravi et Cauterets ont un pH compris entre 8 (Ferras) et 9,4 (Raillère), donc elles sont toutes alcalines.

Les sources des Alpes : Challes, Allevard et Uriage ont un pH compris entre 6,9 (Allevard) et 7,6 (Challes). On voit, que les sources pyrénéennes sont plus alcalines que celles des Alpes, d'où la conclusion, que les sources de Luchon contiennent moins d'acides faibles (CO^2 et H^2S) que les eaux des Alpes.

Le pH des eaux des deux groupes précités change quand on les abandonne à l'action de l'air et de la lumière et on observe ce phénomène curieux :

Pour les eaux des Pyrénées le pH diminue : l'eau se désalcalinise, tandis que pour les eaux des Alpes, aux conditions identiques, le pH augmente : les eaux s'alcalinisent.

Ces phénomènes mis si bien à jour par les variations du pH s'expliquent très bien chimiquement (Desgrez, Bierry et Lescœur : *Ann. Ind. Hydr. et Clim.*, p. 247, 1924).

Les eaux des Pyrénées : (le pH diminue) elles sont limpides à l'émergence (pH = 9,85), après 24 heures elles se troublent (pH = 7,7) : dégagement du soufre dissous, « blanchiment de l'eau », après 4 jours les eaux redeviennent limpides (pH = 7,3) : redissolution du soufre par suite de son oxydation par l'air en ion SO^4, d'où augmentation d'acidité et abaissement final du pH.

Les eaux des Alpes : leur pH augmente parce que les gaz acides qu'elles contiennent, se dégagent et provoquent l'abaissement du pH ; c'est surtout le dégagement de CO^2 qui en est la cause.

En ce qui concerne les eaux d'Aix-les-Bains, les mesures de pH nous permettent de conclure que ces eaux ont une alcalinité assez stable. Les variations de pH sont faibles au cours des temps.

Les différences entre les déterminations directes et permanentes sont petites. C'est une qualité appréciable ; les eaux n'auront pas beaucoup perdu de leurs propriétés entre les griffons et les thermes. Leur emploi en sera d'autant plus commode.

IX. — THÉRAPEUTIQUE ET USAGE DES EAUX MINÉRALES D'AIX-LES-BAINS

Nous ne pouvons pas terminer ce travail sans parler des propriétés thérapeutiques des eaux d'Aix-les-Bains.

Nous nous sommes étendus sur les propriétés physico-chimiques de ces eaux, conformément à nos intentions,

mais il ne faut pas oublier que l'intérêt que nous portons à ces eaux est dû à leur efficacité dans le soulagement de beaucoup de maux.

C'est pourquoi nous citerons, sans les commenter en détail, les principales maladies que l'on soigne à Aix-les-Bains et leur thérapeutique respective.

La grande variété des eaux minérales françaises permet une spécialisation des cures hydrominérales qui a pour but d'établir pour chaque maladie la station minérale la plus utile.

Mais pour faire cette spécialisation, dit le Professeur Robin (*Ann. d'Inst. d'Hydr. et Clim.*, 1926, p. 45) « nous n'avons encore d'autre guide qu'une observation clinique plusieurs fois séculaire et pour les minérales, comme pour les produits pharmaceutiques, l'heure n'est pas encore venue, où le médecin peut s'appuyer avec la confiance la plus complète sur les recherches physiologiques du Laboratoire ».

« Au contraire nous sommes très fortement armés, dit le Prof. Robin, quand nous pouvons nous appuyer sur les résultats chimiques observés sur le malade ».

En partant de ce point de vue le Prof. Robin fait une classification des eaux minérales françaises, dans laquelle les eaux d'Aix-les-Bains se recommandent surtout pour le traitement des maladies rhumatismales des articulations.

La base du traitement par les eaux d'Aix-les-Bains est leur application sous forme de douche-massage. Cette forme de traitement demande une quantité considérable d'eaux : environ 1.200 litres par personne et les eaux d'Aix-les-Bains grâce à leur débit de 4.000.000 de litres environ en 24 heures se prêtent par excellence à cette exigence.

L'efficacité de ce massage est augmenté par la présence de

flocons de barégine qui leur communique une onctuosité spéciale, rendant les eaux particulièrement propres aux massages.

Un autre avantage des eaux d'Aix-les-Bains est que les deux sources sont situées à des altitudes différentes. Ceci permet de distribuer de l'eau dans tout l'établissement à des pressions différentes sans pompage et donc sans lui faire perdre sensiblement ses gaz. L'eau arrive au malade pour ainsi dire telle qu'elle sort de la source « gardant toutes ses propriétés natives ».

A cause de cela et aussi du fait de leur degré thermal élevé les eaux d'Aix-les-Bains sont propres à une médication spéciale nommée « Bertholet », qui consiste en un bain de vapeur naturelle, s'échappant de l'eau minérale et contenant tous les gaz toniques, carbonique, sulfureux, rares.

L'eau de la source la plus élevée est amenée au-dessus du réservoir de l'antre, où elle tombe en cascade. « Cette chute détermine un brassage d'eau, un déplacement d'air considérable, des gaz et des vapeurs naturelles se dégagent et qui sont recueillis à l'aide d'appareils simples et dont les applications locales se font sur toutes les parties du corps ».

A côté de la douche massage et du Bertholet, constituant comme nous l'avons dit, la base du traitement hydrominéral d'Aix-les-Bains, l'établissement comprend une quantité d'installations secondaires.

Nous y trouvons des douches-massages locales pour les membres malades, des bains sulfureux avec ou sans douche sous-marine pour les hypersensibles.

Il y a aussi des étuves ou bouillons, où les malades sont exposés à l'action de la vapeur se dégageant naturellement

de l'eau thermale sous forme de pluie et enfin des salles d'inhalation et pulvérisations sulfureuses.

Le traitement hydrominéral d'Aix-les-Bains produit des effets favorables sur diverses affections du corps humain : sur les tissus comme sur la nutrition ; sur la circulation, comme sur le système nerveux.

Son action sur la nutrition consiste en la diminution pendant la période des douches du volume des urines ; il est de constatation courante qu'au cours du traitement l'acide urique diminue. On constate en même temps augmentation de l'élimination des matériaux solides et élévation du coefficient de minéralisation ; suractivité des oxydations azotées et diminution du phospore organique.

Sur la circulation l'action des eaux d'Aix-les-Bains à pour effet l'abaissement final de la tension artérielle ; sur le système nerveux les effets des eaux sont différents selon le tempérament du malade. Les uns sont déprimés, d'autres excités.

On tient compte du tempérament particulier de chacun dans la pratique du massage. Celui-ci intervient comme correctif ; c'est ainsi que les déprimés reçoivent une douche alternée ou de plein fouet, les agités et les anxieux sont calmés par une douche tiède ou une douche écossaise.

L'action curative des eaux thermales d'Aix-les-Bains est connue depuis des siècles, et très nombreuses sont les affections et les maladies qui peuvent y être guéries.

Avant tout comme nous l'avons dit plus haut, c'est le rhumatisme chronique quelle que soit sa cause, sa localisation, qui trouve une amélioration nette à Aix. Le rhumatisme articulaire aigu, les névralgies (sciatiques) et les névrites, la goutte et les affections chirurgicales nécessitent un massage.

Toutes ces affections sont combattues et soulagées par les bains, douches, douches-massages, bains de vapeur, douches chaudes et cure de boisson.

Les autres maladies qui peuvent être traitées à Aix-les-Bains sont celles qui nécessitent une pulvérisation et l'action du soufre : les affections de la gorge, du nez, du larynx et des voies respiratoires, les affections cutanées et syphilitiques.

Mais, comme nous l'avons dit plusieurs fois, Aix-les-Bains est surtout et par excellence une station des articulaires et des rhumatisants.

CONCLUSIONS

Les eaux minérales d'Aix-les-Bains sont d'origine météorique. Elles naissent dans les Urgoniens calcaires et arrivent au jour grâce à une surface de discontinuité tectonique (chevauchement) et non à une faille (Kilian) ;

elles sont d'une thermalité très élevée et de grand débit ;

depuis l'époque de Bonjean (1838) jusqu'à nos jours leur thermalité n'a pas diminué, mais subit des variations périodiques qui sont dues aux eaux d'infiltration, dites parasites ;

l'action nuisible de ces eaux froides est déjà combattue et sera complètement annulée par les travaux de drainage en cours dont le plan est basé sur l'étude des lieux par l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie ;

la radioactivité des eaux d'Aix-les-Bains est peu élevée, mais, grâce à leur grand débit, leur hororadioactivité est très élevée ;

de par leur naissance dans les gisements calcaires les eaux d'Aix-les-Bains sont calciques ; grâce aux agents réducteurs, barégine ou autres, elles sont en même temps sulfureuses ;

leur degré sulfhydrométrique n'a pour ainsi dire pas varié, depuis les analyses de Willm jusqu'à nos jours, elles ne rentrent donc pas dans la catégorie des eaux dégénérées, comme on le supposait auparavant ;

elles contiennent des gaz spontanés et dissous dans l'eau. A côté de l'hydrogène sulfuré ; elles renferment de l'acide carbonique, de l'azote et des gaz rares. L'absence de l'oxygène est à noter ;

les eaux d'Aix-les-Bains sont peu minéralisées, mais elles possèdent un degré d'ionisation élevé, facteur très important au point de vue physiologique.

Notons enfin le caractère alcalin et la détermination du pH des eaux minérales d'Aix-les-Bains, détermination qui a été faite pour la première fois.

Vu :
Strasbourg, le 30 novembre 1932.
Le Président du Jury,

Dr E. LABORDE.

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 1er décembre 1932.
Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,
Pour le Doyen : L'Assesseur,

A. SARTORY.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 3 décembre 1932.
Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

J. DRESCH.

BIBLIOGRAPHIE

1. — D'Arsonval, Bordas et Touplain : Les eaux minérales d'Aix-les-Bains, et Marlioz, *Ann. des Falsifications*, p. 268, 1923.
2. — Astruc : La distribution du manganèse dans les eaux minérales, *Ann. d'Hydr. et Clim.*, p. 73, 1924.
3. — Audubert : Soc. Hydr. Méd. Paris, 20 nov 1922.
4. — Bardet : Recherches spectrographiques et analytiques des eaux minérales françaises. Les métaux lourds et les éléments rares dans les eaux minérales, 1913.
5. — D.-L. Berthier : Recherches sur la radioactivité des eaux minérales d'Aix-les-Bains. Comm. au III[e] Congrès de physiothérapie à Paris, 1910.
6. — Bordas et Touplain : Considération générale sur la conductivité. *Ann. des Falsifications*, déc. 1924.
7. — Burlet : Aix-les-Bains à l'époque romaine.
8. — R. Castagne : Radioactivité des eaux minérales d'Aix-les-Bains.
9. — Chassevant et Chouchak : Mesure du degré d'ionisation des eaux minérales. *Comptes rendus Ac. des Sc.*, t. 176, p. 1.910, 1923 ; t. 177, 133, 1923.
10. — Combat : Les eaux minérales d'Aix-les-Bains en 1922.
11. — Copaczewski : Physico-chimie des eaux minérales. *Ann. Inst. Hydr. et Clim.*, p. 185, 1927.
12. — Coppier : Aix-les-Bains et Challes-les-Eaux, 1922.
13. — Delépine et Léonardon : L'arsenic dans les eaux minérales.
14. — Desgrez, Bierry et Lescœur : *Ann. Inst. Hydr. et Clim.*, p. 247, 1924.
15. — Daniel : Thèse de Médecine, Paris, 1910.
16. — D[r] Forestier : Le traitement thermal d'Aix-les-Bains, Paris, 1923.
17. — Foucaud et Chamagne : Soc. Biol., V/L VII, p. 415, 467.
18. — D[r] Frenkel : Hororadioactivité. *Gazette des Eaux 54°*, pp. 435, 460, 503.

19. — Garceix : Essai morphologique sur le lac du Bourget et la région d'Aix-les-Bains, Annecy, 1919.
Analyse des eaux thermales de Vichy. *Ann. Inst. d'Hydr. et Clim.*, p. 157, 176, 1923.
Les eaux thermales d'Aix-les-Bains. *Ann. d'Inst d'Hydr. et Clim.*, p. 234, 1931.

20. — Gautier : La genèse des eaux minérales en rapport avec le volcanisme. Paris, 1891.

21. — Gautier et Claussmann : Dosage du fluor dans les eaux minérales. *Comptes rendus Ac. des Sc.*, t. 158, p. 1.631, 1914.

22. — Halle : Contribution à l'étude des eaux sulfureuses d'Enghien. Thèse de Doctorat, Paris 1900.

23. — I°6 1°6 : Presse Médicale, n° 62, 1906.

24. — Jacquot et Willm : Les eaux minérales de France.

25. — Léon Bertrand : L'origine des eaux thermales de Luchon envisagée au point de vue géologique. *Ann. Inst. d'Hydr. et Clim.*, p. 29, 1925.

26. — Lepape : La radioactivité des sources françaises. *Ann. Inst. d'Hydr. et Clim.*, p. 53, 1924.
Les récents progrès de la chimie et de la chimie physique des eaux minérales. *Ann. Inst. d'Hydr. et Clim.*, p. 45, 1925.

27. — Laborde (M. et M^me^) : Radioactivité des eaux d'Aix-les-Bains. *Gazette des Eaux*, 1910.

28. — Mestrezat, Girard et Morax : *Comptes rendus Ac. des Sc.*, t. 172, 1922.

29. — Moureu : *Journ. Chim. Soc.*, t. 173, 1905, 1923.
Journ. Chim. Phys., t. 11, p. 63, 1913.

30. — Moureu et Lepape : Cas rares des eaux minérales. *Comptes rendus Ac. des Sc.*, t. 174, 908, 1922.

31. — Perrin et Mathieu : Nouveaux principes des classifications des eaux minérales. *Presse Thermale*, p. 489, 1923.

32. — R. Pierron : L'eau de source à Nancy, 1927. Thèse de Doctorat, Nancy.

33. — Robin (Prof.) : La spécialisation des eaux minérales fondée sur les indications de la maladie. *Ann. Inst. d'Hydr. et Clim.*, p. 45, 1923.

34. — Touplain : Du régime des sources. Détermination à exécuter sur place. Analyse générale des eaux, Paris, 1922.

35. — Violle : La diurèse envisagée au point de vue hydrominéral. *Ann. Inst. d'Hydr. et Clim.*, p. 55, 163, 1923.

TABLE DES MATIÈRES

Contribution à l'étude des eaux minérales d'Aix-les-Bains. 9
Origine des eaux d'Aix 10
Analyse chimique des eaux minérales d'Aix 18
Thermalité 22
Résistivité et conductibilité électriques 26
Cryoscopie et ionisation 27
Alcalinité 31
Dureté 32
Interprétation du degré sulfhydrométrique 38
Essais sur les hyposulfites et leur dosage 40
Examen du résidu insoluble dans Hcl..... 60
Analyse de la solution chlorhydrique 61
Dosage de la potasse et de la soude..... 62
Dosage du potassium 62
Analyse des anions 63
Contrôle des analyses 70
Interprétation des analyses 72
Analyse spectrale des eaux minérales..... 78
Les gaz des eaux minérales 95
Mobilité électrolytique des équivalents 111
Etude colloïdale des eaux minérales..... 115

Impr. " Les Presses Modernes ", 45, rue de Maubeuge, Paris
Ateliers de Reims (Marne).